

**Synthese und Eigenschaften
offenkettiger und cyclischer Komplexbildner
aus Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diylestern**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Herms-Uwe Tobolla
aus Oldenburg

Düsseldorf 1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0089

Synthese und Eigenschaften offenkettiger und cyclischer
Komplexbildner aus Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-
diylestern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Herms-Uwe Tobolla
aus Oldenburg

Düsseldorf 1985

Referent: Prof. Dr. W. Kuchen

Korreferent: Prof. Dr. G. Hägele

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1985

Dankschreiben

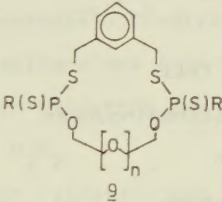
Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für
Anorganische Chemie und Strukturchemie I der
Universität Düsseldorf unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. W. Kuchen

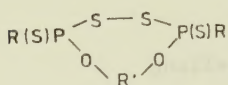
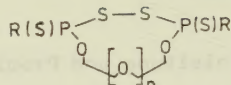
ausgeführt.

Für seine intensive Betreuung, wertvolle An-
regungen und großzügige Unterstützung danke
ich ihm herzlich.

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Einleitung und Problemstellung	1
II. Allgemeiner Teil	7
1. Zur Nomenklatur	7
2. Synthese und Eigenschaften der Bis(orgänyldithiophosphonsäure)0,0'-diylester, ihrer Salze, Ester und Metallkomplexe	9
2.1 Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diylester $[HS(S)RPO-R'-OPR(S)SH]$ <u>2</u>	9
2.2 Salze der Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diylester $[S(S)RPO-R'-OPR(S)S]_m$ <u>3-7</u>	11
2.3 Bis(organyldithiophosphonsäuremethylester)0,0'-diylester $[CH_3S(S)RP-OR'O-PR(S)SCH_3]$ <u>8</u>	17
2.4 Makrocyclische Ester des Typs <u>9</u>	19
	
2.5 Metallkomplexe von Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diylestern	22
2.5.1 Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-diylester-nickel (II)-Komplexe <u>10</u>	22
2.5.1.1 Pyridinaddukte <u>11</u>	31
2.5.2 Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6,9-trioxaundecan-1,11-diylester-zink (II) <u>12</u>	32

3. Cyclische Disulfane des Typs 35

13143.1 Synthese und Eigenschaften von 13 353.2 Zur Struktur von 13 393.3 Synthese und Eigenschaften von 14 503.4 Oxidation der Ni-Komplexe 10 zu den Disulfanen 5713 und 14

3.5 Einige Reaktionen der cyclischen Disulfane 61

3.5.1 Reduktion mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 61

3.5.2 Umsetzung mit Triphenylphosphan 64

4. Zum Komplexverhalten offenkettiger und 66

cyclischer Derivate der Bis(organyldithio-
phosphonsäure)0,0'-diylester

III. Experimenteller Teil 79

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen 79

2. Analysenmethoden 80

3. Ausgangsverbindungen 81

4. Synthesevorschriften 81

4.1 Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diyl-
ester 2 814.2 Salze der Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-
diylester (3-7) 834.3 Bis(organyldithiophosphonsäuremethylester)
0,0'-diylester 8 101

	Seite
4.4	Makrocyclen des Typs <u>9</u> 105
4.5	Metallkomplexe der Bis(organyldithiophos- 109 phonsäure)O,O'-diylester
4.5.1	Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)O,O'- 109 diylester-nickel (II)-Komplexe <u>10</u>
4.5.1.1	Synthese in konzentrierter Lösung 109
4.5.1.2	Synthese unter Anwendung des Verdünnungs- 109 prinzips
4.5.2	Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)O,O'- 114 3.6.9-trioxaundecan-1.11-diylester- zink (II) <u>12</u>
4.5.3	Pyridinaddukte der Bis(organyldithiophosphon- 114 säure)O,O'-diylester-nickel (II)-Komplexe (<u>11</u>)
4.5.4	Chrom (III)- Komplexe der Bis(organyl- 116 dithiophosphonsäure)O,O'-diylester (<u>15</u>)
4.6	Cyclische Disulfane des Typs <u>13</u> und <u>14</u> 118
4.6.1	Synthese durch Oxidation der Ammoniumsalze 118 mit Iod bzw. H_2O_2
4.6.2	Synthese durch Oxidation der Nickelkomplexe 119 <u>10</u> mit Brom
4.7	2.4-Bis(4-methoxyphenyl)1.5.3.2.4-dioxathia- 132 diphosphopan-2.4-disulfid <u>16</u>
5.	Anhang (Datensammlung) 133
5.1	IR-Spektren 133
5.2	Molmassebestimmungen 143
5.3	Leitfähigkeitsmessungen 144

	Seite
IV. Zusammenfassung	146
V. Literaturverzeichnis	152
VI. Formelregister	166

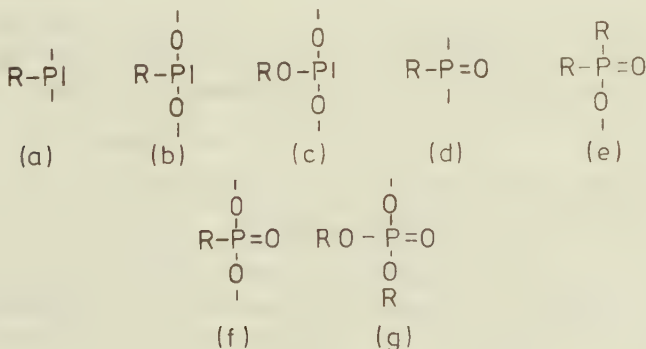
I. Einleitung und Problemstellung

Mit der zufälligen Entdeckung von Pedersen, daß cyclische aliphatische Polyether mit Alkali- und Erdalkalitionen stabile Koordinationsverbindungen bilden ⁽¹⁾, hat eine intensive Suche nach weiteren Vertretern dieser Substanzklasse, die wegen ihrer kronenartigen Konformation als "Kronenether" bezeichnet werden, eingesetzt.

Durch Variation der Donatoratome und der Ringgröße versuchte man, die Selektivität solcher Komplexbildner zu erhöhen. Dabei stand die vollständige oder partielle Substitution des Sauerstoffs durch Stickstoff oder Schwefel im Vordergrund ⁽²⁻⁴⁾.

Auch einige phosphorsubstituierte Kronenverbindungen sind in der Literatur beschrieben worden ^(3,4).

Sie können die Phosphin- (a) ^(5,9-14,16-18,24,47), Phosphonit- (b) ^(25-27,32,33), Phosphit- (c) ⁽³⁵⁾, Phosphinoxid- (d) ^(36,46,47), Phosphinat- (e) ⁽³⁶⁾, Phosphonat- (f) ^(27-31,34,37-44,48-50) oder Phosphat-Gruppe (g) ⁽⁴⁰⁾ als Strukturelement enthalten.



In den Makrocyclen, die Phosphor(III) in Form der Strukturelemente (a-c) enthalten, sollte dieser infolge seines nicht-bindenden Elektronenpaares neben seiner Funktion als Ringbaustein bei der Komplexbildung zusätzlich auch noch σ -Donator und π -Acceptoreigenschaften entfalten.

Nach dem Säure-Base-Konzept von Pearson (77-80,168,182) ist P(III) eine "weiche" Lewis-Base, die nach dieser Theorie bevorzugt mit "weichen" Lewis-Säuren wie z.B. den Übergangsmetallen, vorzugsweise solchen in niedriger Oxidationsstufe, reagiert.

Tatsächlich ist eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen mit cyclischen Liganden, bei denen der Ring neben O- (19-21,23), S- (6,8,10,11,14,23) oder N- (6,7,17,18,22) auch P(III)-Atome enthält, dargestellt worden.

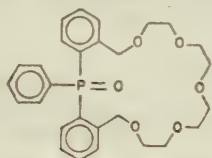
Darüber hinaus sind solche Übergangsmetallkomplexe bekannt, in denen der cyclische Ligand ausschließlich P(III)-Atome als Donatoren enthält (6,7,12,15,16).

Im Falle von Liganden, die die Strukturelemente (d-g) mit Phosphor(V) enthalten, tritt der Phosphor hingegen lediglich als Baustein des Cyclus in Erscheinung. Lewis-Basizität wird hier gewöhnlich durch andere im Ring vorhandene Donatoratome zur Verfügung gestellt.

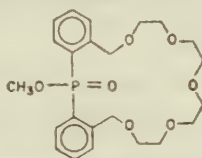
Es liegen jedoch IR-spektroskopische Befunde vor, nach denen in einigen Fällen auch der Sauerstoff der P=O-Gruppierung als Donatoratom bei der Komplexbildung fungiert (45).

Erforderlich hierfür ist jedoch eine günstige räumliche Ausrichtung dieser Bindungsfunktion in das Ringinnere, in dem sich das Metallion befindet.

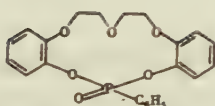
In der Literatur sind verschiedene Makrocyclen beschrieben, die neben den Strukturelementen (d-g) noch Sauerstoffatome enthalten. Beispiele hierfür sind die Verbindungen A-D.



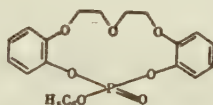
A



B



C



D

Erwartungsgemäß bilden diese nur mit "harten" Lewis-Säuren, nämlich den Alkali- bzw. Erdalkalitionen Komplexe, die jedoch lediglich in Lösung nachgewiesen wurden (36-38,41,45).

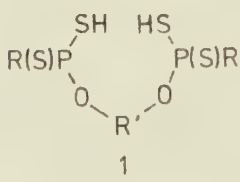
Die Herstellung cyclischer Polyether erfolgt im allgemeinen unter Anwendung des Verdünnungsprinzips (83), das bei der Synthese phosphororganischer Makrocyclen mit den oben genannten Strukturelementen (a-g) auch befolgt wurde. Die Produktausbeuten waren allerdings gering, u.a. deshalb, weil die Ausgangsstoffe solcher Cyclen z.T. sehr luft-und hydrolyse-

empfindlich sind. Dies bedingte einen erheblichen präparativen Aufwand, da bei der Synthese strikt inerte Bedingungen eingehalten werden mußten.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun u.a., durch Verwendung leicht zugänglicher und relativ unempfindlicher Ausgangsmaterialien Makrocyclen zu synthetisieren, die neben Phosphor(V) (als >P=S-Gruppe) O- und S- Atome als Ringglieder enthielten.

Bei diesen Makrocyclen handelt es sich um potentielle Liganden, deren Komplexierungsvermögen näher untersucht werden sollte. Ringgröße und Variation der Donatoratome (O- oder S) sollten hierbei möglicherweise eine gewisse Spezifität bewirken.

Als Ausgangsmaterialien für derartige Synthesen boten sich Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester des Typs 1

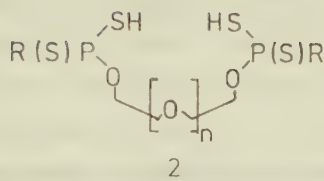


$\text{R}' : -(\text{CH}_2)_n, n = 2-4$
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-$
 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$
 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$

$\text{R} : 4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4-, \text{C}_6\text{H}_5-, \text{CH}_3-$

an, von denen einige bereits bekannt sind (54-58,75).

Von besonderem Interesse waren hierbei die etherverbrückten Ester vom Typ 2



die in der Literatur bisher noch nicht beschrieben wurden.
Diese galt es zu synthetisieren.

Mit den Verbindungen 1 bzw. 2 sollten sodann auf zwei verschiedenen Wegen Ringsysteme dargestellt werden, und zwar:

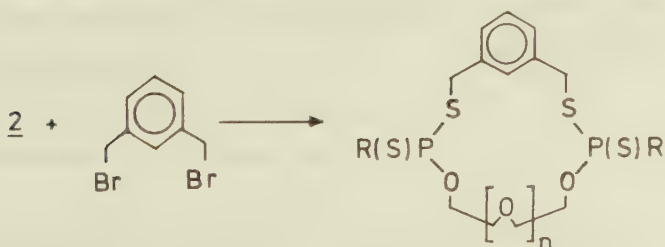
1. durch ihre Oxidation zu cyclischen Disulfanen nach



Gl. 1



2. durch ihre Veresterung mit 2,6-Bis(brommethyl)benzol nach



Gl. 2

Bei beiden Verfahren mußte mit intermolekularen Ringschlußreaktionen und daher mit der Bildung unerwünschter oligomerer bzw. polymerer Produkte gerechnet werden. Es galt also, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, daß Überwiegend ein intramolekularer Ringschluß erfolgte. Hierzu bot sich die Anwendung des Verdünnungsprinzips (83) an.

Weiterhin erhob sich die Frage, ob ein solcher intramolekularer Ringschluß nicht auch durch einen "Template-Effekt" (60), d.h. durch die Gegenwart komplexierbarer Kationen begünstigt werden könnte und welchen Einfluß Art und Kettenlänge des Brückengliedes R' bzw. $[-CH_2-O-CH_2-]_n$ hierbei hat.

Darüber hinaus sollten die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Makrocyclen untersucht werden, vor allem ihr Komplexierungsvermögen gegenüber "harten" und "weichen" Metallen.

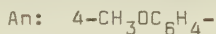
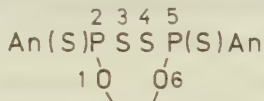
Schließlich sollte durch NMR-spektroskopische Untersuchungen Aufschluß über ihre Stereochemie erhalten werden. Diese Makrocyclen enthalten nämlich zwei chirale Phosphoratome und können demnach in der rac- und meso-Form auftreten.

Über die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

II. Allgemeiner Teil

1. Zur Nomenklatur

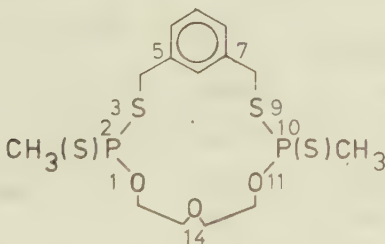
Auf die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wird bei Ringgrößen $m < 10$ die Hantsch-Widmann-Pattersen- Nomenklatur angewandt ⁽⁶¹⁾, z.B. erhält der Cyclus



folgenden Namen:

2.5-Bis(4-methoxyphenyl)-1.6.3.4.2.5-dioxadithiadiphosphan-2,5-disulfid.

Für $m > 10$ wird die Ersetzungs- bzw. "a-Nomenklatur" ⁽⁶¹⁾ verwendet. Beispielsweise wird der Makrocyclus

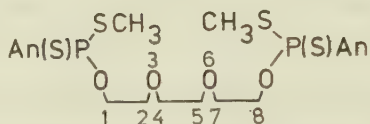


folgendermaßen benannt:

2.10-Dimethyl-5.7-benzo-1.11.14-trioxa-3.9-dithia-2.10-diphosphacyclohexadecan-2,10-disulfid.

In den offenkettigen Verbindungen wird das die Phosphoratome verbindende Brückenglied ebenfalls nach der "a-Nomenklatur"

bezeichnet, sofern es Heteroatome enthält. Als Beispiel sei der Ester



aufgeführt, der danach folgenden systematischen Namen erhält:
Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäuremethylester)0,0'-
3.6-dioxaoctan-1.8-diylester.

Verbindungen des allgemeinen Typs $[RPS_2]_2$ werden im folgenden Text kurz als Perthiophosphonsäureanhydride bezeichnet. Im experimentellen Teil sind diese Substanzen mit ihrem systematischen Namen nach der "a-Nomenklatur" benannt.

Für die Bezeichnung von Substituenten werden folgende Abkürzungen verwendet:

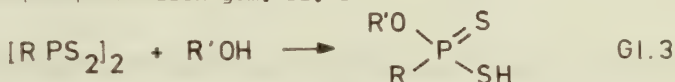
R: 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	= An
C ₆ H ₅ -	= Ph
CH ₃ -	= Me
CH ₃ -CH ₂ -	= Et
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -	= Pr
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -	= Bu

2. Synthese und Eigenschaften der Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diylester, ihrer Salze, Ester und Metallkomplexe

2.1 Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diylester



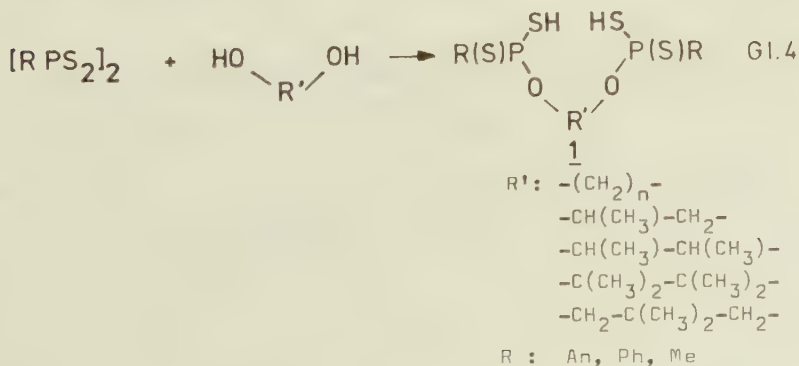
Die nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden $[RPS_2]_2$ (62,63) mit monofunktionellen Alkoholen zu Alkoxydithiophosphonsäuren gem. Gl. 3



ist ausgiebig untersucht worden (64).

Als Ausgangsverbindungen zur Darstellung ihrer Salze (65,66) Metallkomplexe (67-72) und S-Ester (73,74,76) haben sie reges Interesse gefunden. Insbesondere die S-Ester werden als Insektizide (51) und als Zusatzstoffe in Schmiermitteln (52,53) verwendet.

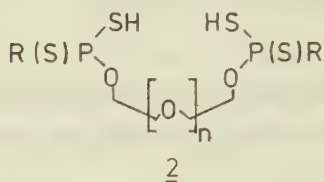
Mit bifunktionellen Alkoholen führt die analoge Umsetzung zu Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diylestern 1 nach Gl. 4 (54-58,75).



Systematische spektroskopische Untersuchungen an einigen Vertretern dieser Verbindungsklasse wurden im Arbeitskreis von W. Kuchen durchgeführt (56).

Die bislang nicht beschriebenen etherverbrückten Verbindungen

2



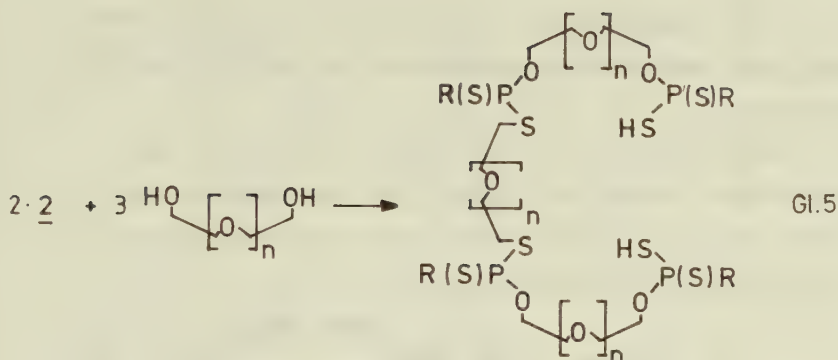
<u>2</u>	a	b
n	1	3
R: An		

erhält man in optimaler Ausbeute bei folgender Arbeitsweise:

Eine Suspension des Anhydrids wird auf 60-80 °C erwärmt und in einem Zuge mit der Gesamtmenge des Alkohols versetzt.

Man rührt die Mischung sodann bis eine wasserklare farblose Lösung entstanden ist. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bleibt 2 zurück, das durch Auflösen in CHCl₃ und Ausfällen mit Ligroin (30 - 50) nahezu quantitativ erhalten wird.

Desweiteren hat es sich als zweckmäßig erwiesen, bei dieser Umsetzung streng stöchiometrisch zu arbeiten. Anderenfalls muß nämlich mit der Bildung oligomerer S- Ester gem. Gl.5



gerechnet werden.

Bei Reaktionstemperaturen über 80 °C wurde darüber hinaus eine thermische Zersetzung im Reaktionsgemisch an auftreten der H₂S- Entwicklung erkannt. Diese Temperaturgrenze sollte also keinesfalls überschritten werden.

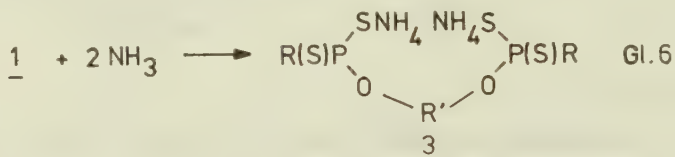
Die Verbindungen 2a und 2b sind farblose viskose Öle von schwachem H₂S- Geruch. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich langsam unter H₂S- Abspaltung, ein Befund, der auch schon bei einigen Verbindungen des Typs 1 ⁽⁵⁶⁾ festgestellt wurde. Sie sind gut löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen und Benzol, mäßig löslich in Alkoholen, dagegen nicht merklich löslich in Diethylether und Ligroin.

2.2 Salze der Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester $[\text{S}^-(\text{S})\text{RP}-\text{OR}'\text{O}-\text{PR}(\text{S})\text{S}^-]\text{M}^{++}$ 3-7

Wegen der geschilderten Instabilität der Verbindungen 1 und 2 wurden diese in Salze überführt, die man längere Zeit ohne merkliche Veränderung lagern kann.

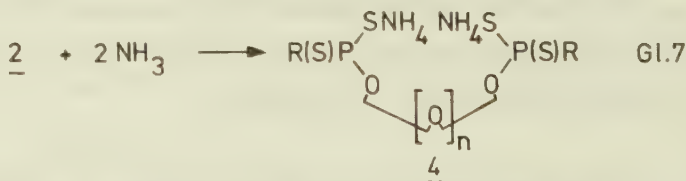
Für die in dieser Arbeit verwendeten Synthesen wurden daher stets Salze der Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0-diylester eingesetzt.

Diese erhält man praktisch quantitativ, indem man in die toluolischen Lösungen der Säuren 1 bei Raumtemperatur trockenes Ammoniakgas einleitet. Dabei fallen die Ammoniumsalze in Form farbloser Kristalle gem. Gl. 6



aus, deren Konstitution durch Analysen sowie spektroskopische Untersuchungen gesichert wurde. Einige Eigenschaften der synthetisierten Salze 3 sind aus Tab. 2.0 zu entnehmen.

Die Erfahrung zeigte, daß zur Herstellung von Ammoniumsalzen 4 der etherverbrückten Säuren 2 gem. Gl. 7



ein Überschuß an Ammoniakgas tunlichst zu vermeiden war. Wurde dies nicht beachtet, so zerflossen die zunächst kristallin ausfallenden Salze zu pastösen Massen, aus denen kristalline Stoffe nur schwer wieder zu erhalten waren. Zur Herstellung von 4 wurden daher stets stöchiometrische Ammoniakmengen auf die toluolischen Lösungen der entsprechenden

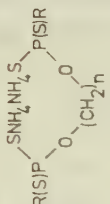
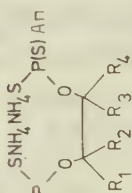
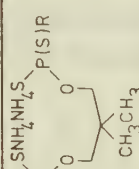
Verb.	R	n	Fp./(^o C)(Zers.)	δ_p (ges. CH ₃ OH)		
<u>3a</u>	An	2	185 - 187	107.7		
<u>3b</u>	An	3	166 - 170	104.3		
<u>3c</u>	An	4	188 - 192	105.9		
<u>3d</u>	Ph	2	200 - 202	107.6		
<u>3e</u>	Ph	3	199 - 201	106.2		
<u>3f</u>	Ph	4	200 - 202	105.8		
<u>3g</u>	Me	2	143 - 145	109.4		
<u>3h</u>	Me	3	150 - 153	108.1		
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	δ_p (ges. CH ₃ OH)	
<u>3i</u>	CH ₃	H	H	H	105.8/106.9	
<u>3k</u>	CH ₃	H	CH ₃	H	105.2	
<u>3l</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	95.0	
Verb.	R		Fp./(^o C)(Zers.)	δ_p (ges. CH ₃ H)		
<u>3m</u>	An		206 - 208	102.0		
<u>3n</u>	Ph		200 - 204	105.3		

Table 2. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ derivatives of the ammonium salt of type 3

Phosphonsäureester 2 aufgeleitet. Einige Eigenschaften der so hergestellten Salze sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Verb.	n	R	Fp. / °C (Zers.)	δ_p
<u>4a</u>	1	An	183 - 185	106.7
<u>4b</u>	2	An	142 - 146	108.1
<u>4c</u>	3	An	146 - 150	107.7
<u>4d</u>	5	An	162 - 164	107.5
<u>4e</u>	1	Ph	177 - 179	106.2
<u>4f</u>	2	Ph	118 - 122	108.2
<u>4g</u>	1	Me	146 - 150	110.8
<u>4h</u>	2	Me	152 - 156	109.4

Tabelle 2.1 Einige Eigenschaften der Ammoniumsalze 4

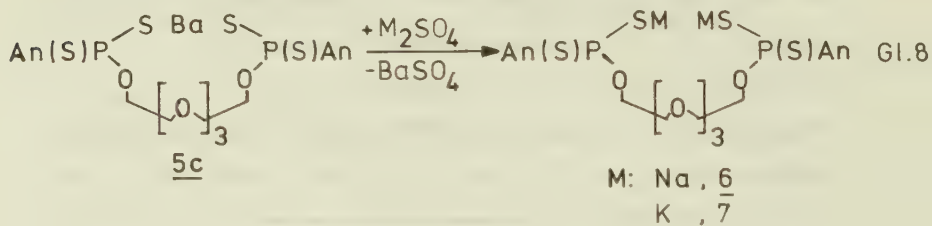
Die Ammoniumsalze 3 und 4 lösen sich sämtlich sehr gut in Wasser und niederen Alkoholen. Sie sind dagegen unlöslich in Benzol, Diethylether und Ligroin. Zur Reinigung werden sie in wenig Methanol gelöst und durch Zugabe von Diethylether bei 0 °C wieder ausgefällt.

Bereits wenig unterhalb ihres Schmelzpunktes geben sie allmählich Ammoniakgas ab. Auf diese Zersetzung sind die z.T. relativ großen Schmelzintervalle dieser Verbindungen zurückzuführen.

Die Ammoniumverbindungen der etherverbrückten Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester 4 zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Eigenschaft aus: Versetzt man nämlich ihre methanolischen Lösungen mit äquimolaren methanolischen Lösungen von $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ oder Ba(SCN)_2 , so fallen inner-

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich nur aus den etherverbrückten Phosphonsäureestern 4 die Bariumsalze 5 derart glatt herstellen ließen. Nicht jedoch aus den Ammoniumsalzen 3 der alkylverbrückten Säuren 1. Die vermutliche Ursache hierfür wird in Kap. 4 diskutiert.

Aus wäßrigen Lösungen der Ba-Salze 5 sind durch Eintropfen von Alkali- bzw. Erdalkalisulfat andere Phosphonate bequem zugänglich. Nach dem Abfiltrieren des BaSO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man die Alkali- bzw. Erdalkalisalze quantitativ in analysenreiner Form. Auf diese Weise konnten die Verbindungen 6 und 7 gem. Gl. 8



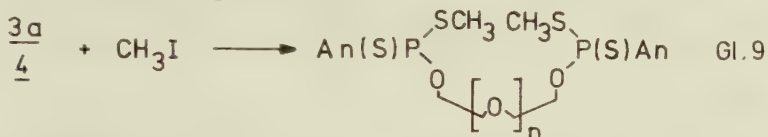
gewonnen werden, die sich in polaren Solvenzien wie niedermolekularen Alkoholen und Wasser gut lösen, in Diethylether und Ligroin dagegen unlöslich sind. Das Natriumsalz 6 ist darüber hinaus auch gut löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Verb.	Fp. / °C (Zers.)	$\delta_{31\text{P}}$	Lösungsm.
<u>6</u>	127 - 128	108.2 110.5	ges. CH_3OH ges. CHCl_3
<u>7</u>	194 - 195	106.9	ges. H_2O

Tabelle 2.3 Einige Eigenschaften der Salze 6 und 7

2.3 Bis(organyldithiophosphonsäuremethylester)0,0'-diyl-
ester $[\text{CH}_3\text{S}(\text{S})\text{RP}-\text{OR}'\text{O}-\text{PR}(\text{S})\text{SCH}_3]_n$ 8

Die Umsetzungen der Ammoniumsalze 3a und 4 mit Methyljodid bei 40 °C ergaben gem. Gl. 9

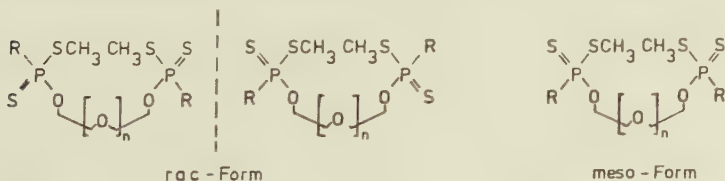


<u>4</u>	a	b	c
<u>3</u>	a		
n	C	1	3

<u>8</u>	a	b	c	d
n	1	1	2	3

die S- Methylester 8. Diese fielen hierbei zunächst als blaßgelbe Öle aus, die durch Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform als Eluans gereinigt werden konnten. Es handelt sich um Flüssigkeiten, die sich nicht unzersetzt destillieren ließen. Lediglich 8b (Fp. 57-72 °C) erstarrte nach einigen Tagen kristallin. Alle anderen Methylester konnten nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Die Ester 8 enthalten zwei chirale P- Atome, so daß bei ihrer Synthese normalerweise ein Gemisch von meso- und rac- Form resultieren sollte.



Diese können sich in ihren $^{31}\text{P} - \{^1\text{H}\}$ - NMR- Spektren unterscheiden (160).

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - Spektrum von 8 wurde jedoch stets nur ein einziges Resonanzsignal, und zwar ein Singulett bei $\delta_{\text{P}} = 96.8 \pm 0.1$ (ges. CHCl_3) beobachtet.

Dieser Befund ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß sich die P-Kerne in den zu erwartenden Konfigurationen (R,R/S,S und R,S/S,R) nicht genügend voneinander unterscheiden, um im 90 MHz-Spektrum als getrennte Signale beobachtet werden zu können.

Für diese These spricht das große Schmelzintervall von 8b, das auch durch mehrfaches Umkristallisieren aus Ethanol nicht merklich eingeengt werden konnte.

In der Tat werden in den ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der analysenreinen Verbindungen jeweils zwei Singulettis beobachtet. Für das Vorliegen eines Diastereomerengemisches spricht außerdem das große Schmelzintervall, das beiden Verbindungen zu eigen ist.

Verb.	n	Fp./ °C	Ausbeute %	δ_p (I) in 0.1 m CHCl_3
<u>9a</u>	1	119-138	67	99.9(20), 98.6(80)
<u>9b</u>	2	135-149	86	102.7(25), 99.7(75)

Tabelle 2.4 Einige Eigenschaften der Makrocyclen 9a und 9b, I = rel. Intensitäten in %

Tatsächlich gelang es im Falle von 9b meso- und rac- Form durch fraktionierte Kristallisation in Benzol zu trennen. Die höher schmelzende Fraktion (9b') war in diesem Lösungsmittel weniger löslich als 9b''. Einige Eigenschaften der Isomeren zeigt Tabelle 2.5.

<u>9b</u>	Fp./ °C	Ausbeute/ %	δ_p (0.1 m CHCl_3)	$\bar{M}$
<u>9b'</u>	148-149	54	99.6	483
<u>9b''</u>	124-126	26	102.7	491

Tabelle 2.5 Einige Eigenschaften der Isomeren 9b' und 9b'', Molmassen $\bar{M}$ (0.05 mol/kg, T = 37 °C, CHCl_3)

9b' und 9b'' weisen identische IR-, ^1H - NMR- und EI-MS- Spektren auf, unterscheiden sich aber in δ_{p} - Werten und ihren Schmelzpunkten.

Die Makrocyclen 9a und 9b lösen sich leicht in CHCl_3 , jedoch nicht merklich in Methanol, Diethylether und Ligroin.

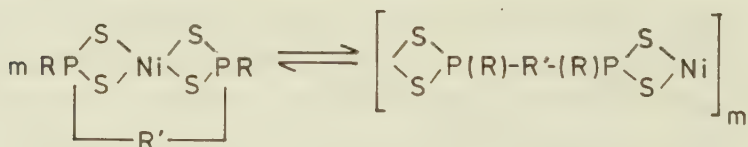
2.5 Metallkomplexe von Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylestern

2.5.1 Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester-nickel (II)-Komplexe 10

In diesem Kapitel soll das Komplexierungsvermögen von Säuren des obigen Typs gegenüber Nickelionen näher untersucht werden.

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß die analogen bifunktionellen Dithiophosphinsäuren $[HS(S)RP-(CH_2)_n-PR(S)SH]$ Komplexe bilden, die diamagnetisch sind und in denen demnach ein planarer NiS_4 -Chromophor vorliegt (51,110).

$^{31}P \{^1H\}$ -NMR-spektroskopischen Messungen zufolge waren diese Komplexe gem.



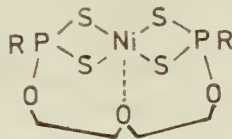
assoziiert.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun untersucht werden, ob im Falle der obengenannten Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester, die ja O-haltige Brückenglieder enthalten, nicht möglicherweise Komplexe mit Ansastrukturen entstehen.

Man weiß, daß in den Dithiophosphinatokomplexen des Nickels das Metallion seine Koordinationssphäre erweitern kann unter Bildung penta- oder hexakoordinierter Komplexe (89). Vor allem N- aber auch O- haltige Liganden bilden mit diesen Komplexen Mono- oder Diaddukte. So sind z.B. oktaedrische

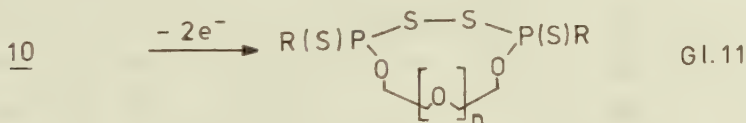
Nickelkomplexe von Ethern (92), Glymen (89,91,114) und Glykolen (89,90) bekannt, Liganden also, in denen ausschließlich O- Atome als Donatoren fungieren.

Es wäre also denkbar, daß eine solche Wechselwirkung unter Erhöhung der Koordinationszahl im vorliegenden Falle die Ausbildung monomerer Komplexe mit Ansastruktur



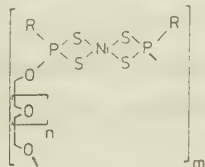
begünstigt.

Komplexe mit derartigen Strukturen würden sich als Ausgangsverbindungen für oxidative Cyclisierungen gem. Gl. 11



(vgl. Kap. 3) anbieten, weil in diesen das Metallion als Template-Ion wirksam sein und damit der bereits erwähnten Zielsetzung nach möglichst intramolekularen Ringschlußreaktionen Rechnung tragen könnte.

Die Nickelkomplexe werden erhalten, indem man zu wäßrigen Lösungen der Ammoniumsalze 4 oder der Bariumsalze 5 eine äquimolare Menge NiCl₂ zugibt, wobei spontan ein braunvioletter Niederschlag der Zusammensetzung



10

<u>10</u>	a	b	c	d
n	0	1	2	3
R :	AN			

ausfällt.

Aus den entsprechenden Salzen wurden so die Verbindungen 10a-d gewonnen.

Sie besitzen einen relativ scharfen Schmelzpunkt und lösen sich leicht in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 . Sie erweisen sich als diamagnetisch. Ihre Transmissions- und Remissionsspektren zeigten Absorptionen, die nach Lage und Intensität (im Falle der Transmissionsspektren) ebenfalls auf das Vorliegen planarer NiS_4 Chromophore (95-102) schließen ließen (Tabelle 2.6).

<u>10</u>	n	ϵ_1	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	ϵ_2	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
<u>10a</u> ⁽⁵⁶⁾	0	101	14300	111	18600
<u>10b</u>	1	101	14250	112	18500
<u>10c</u>	2	101	14250	110	18580
<u>10d</u>	3	100	14200	112	18500

Tabelle 2.6 Bandenmaxima und Extinktionskoeffizienten ϵ ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in den UV-Vis-Spektren der Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diyl-ester-nickel (II)-Komplexe 10 (CHCl_3).

Analoge Bandenlagen wurden nämlich im Falle von Dithiophosphinato- $[\text{R}_2\text{PS}_2]_2 \text{Ni}$ (99,103,104)-, bifunktionellen Dithiophosphinato- $[\text{S}_2\text{RPR}'\text{PS}_2] \text{Ni}$ (51,94,110)-, Dithiophosphonato- $[(\text{RO})\text{RPS}_2]_2 \text{Ni}$ (108,109)- und Dithiophosphato- $[(\text{RO})_2\text{PS}_2]_2 \text{Ni}$ (101)- Komplexen gefunden.

Die Identität von Transmissions- und Remissionsspektren zeigt darüber hinaus, daß auch im Festkörper eine planare Koordination vorliegt.

Für eine Erweiterung der Koordination des Nickels infolge einer zusätzlichen Wechselwirkung mit O-Donatoren der Drückenglieder liegen also keinerlei Hinweise vor.

Osmometrischen Molmassebestimmungen zufolge erweisen sich die Komplexe als unterschiedlich stark assoziiert. Wie Abb. 2.0 zeigt, dürften in sehr verdünnten Lösungen die Komplexe 10a, 10b und 10d als Monomere vorliegen, während 10c unter diesen Bedingungen höchstwahrscheinlich dimer ist.

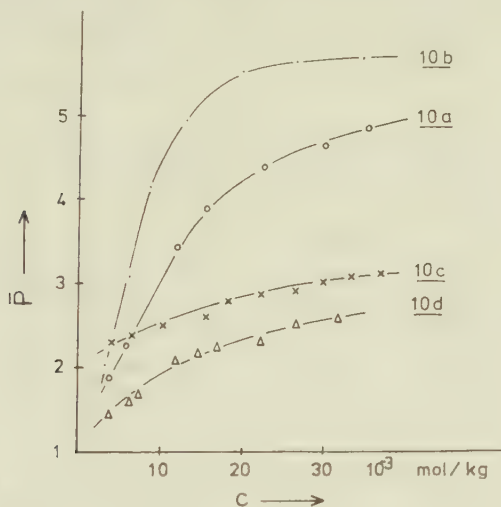


Abb. 2.0 Konzentrationsabhängigkeit des Assoziationsgrades $\bar{P}$ der Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)(0,0'-diylester-nickel (II)- Komplexe 10

Wie bei den Ni-Komplexen bifunktioneller Dithiophosphinsäuren (51,110) ließ sich auch hier das osmotrisch festge-

gestellte Assoziationsverhalten durch $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - NMR- Spektroskopie erhärten.

Alle Ni- Komplexe 10 zeigen in ihren $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - Spektren mehrere Signale, deren Intensitäten mit der Konzentration stark variieren.

Dieser zunächst qualitative Befund wurde am Beispiel des Ni-Komplexes 10c etwas eingehender untersucht.

Im Spektrum dieser Verbindung zeigen sich drei Resonanzen $\delta_1 = 103.7$, $\delta_2 = 103.1$ und $\delta_3 = 102.7$, deren Intensität, wie Abb. 2.1 zeigt,

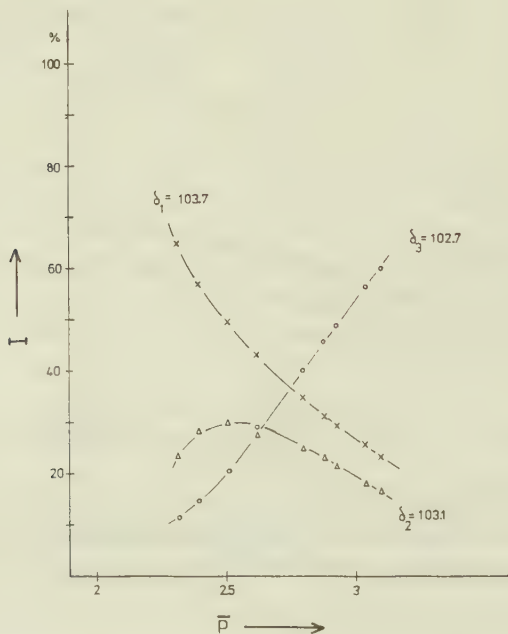


Abb. 2.1 Intensitätsänderungen der δ_P - Signale in Abhängigkeit vom Assoziationsgrad $\bar{P}$ (in CHCl_3) am Beispiel von 10c

in Abhängigkeit vom osmometrisch ermittelten Assoziationsgrad $\bar{P}$ variiert ⁺.

Ordnet man das Signal δ_1 dem in sehr verdünnter Lösung fast ausschließlich vorliegenden Dimeren (vgl. osmometrische Befunde in Abb. 2.1), δ_2 dem Trimeren und δ_3 dem Tetrameren zu, so ergeben sich gem.

$$\bar{P}_p = 1/(1/2I_1 + 1/3I_2 + 1/4I_3) \quad (110)$$

die in Tabelle 2.7 aufgelisteten Assoziationsgrade $\bar{P}_p$, die, wie ein Vergleich zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen mit den osmometrisch ermittelten Assoziationsgraden $\bar{P}_{osm.}$ ausgezeichnet übereinstimmen.

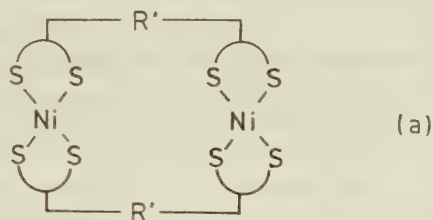
$c/10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$	$\bar{P}_p^x$	$\bar{P}_{osm.}^x$
4.13	2.3	2.3
6.56	2.4	2.3
10.31	2.5	2.5
15.58	2.6	2.6
18.39	2.8	2.8
22.3	2.9	3.0
26.44	2.9	3.0
29.81	3.0	3.1
33.21	3.1	3.2
37.65	3.1	3.2

Tabelle 2.7 Gegenüberstellung der NMR-spektroskopisch- ($\bar{P}_p$) und dampfdruckosmometrisch ($\bar{P}_{osm.}$) ermittelten Assoziationsgrade am Beispiel von 10c.^x gerundete Werte

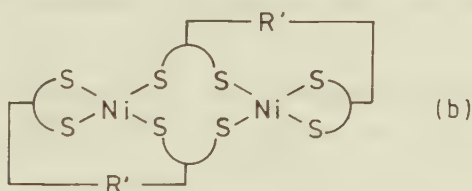
⁺ Es wurden stets Proben derselben Lösung osmometrisch und NMR-spektroskopisch untersucht.

im Gleichgewicht befinden.

Dieser Assoziationstyp läßt sich schematisch durch (a) wiedergeben.



Eine Assoziation nach (b)



wurde zuerst von Kuchen, Metten und Judat (99) bei Dithiophosphinatokomplexen $[R_2PS_2]M$ ($M = Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$, $R = n-C_3H_7, C_2H_5$) postuliert und später röntgenographisch durch Calligaris (103, 104) für Co^{2+} - und Zn^{2+} -Dithiophosphinate ($R = C_2H_5$) bestätigt. Auch in Dithiophosphatokomplexen des Zn^{2+} und des Cd^{2+} wurde ein solcher Assoziationstyp nachgewiesen (187, 188).

Bei entsprechenden Ni-Komplexen wurde eine Assoziation gem. (b) bisher noch nie beobachtet (67-71, 105-107, 193, 194). Aus diesem Grunde ist eine Assoziation in den Ni-Komplexen 10 nach Schema (a) zu favorisieren.

Lösungen von 10c und 10d sind praktisch unbegrenzt haltbar. Aus Lösungen von 10a in CHCl_3 scheiden sich dagegen bereits nach ca. 30 Min., bei 10b nach einigen Tagen violette Kristalle ab, die praktisch in den gängigen Solvenzien unlöslich sind.

Da diese ebenfalls diamagnetisch sind und sich nach UV-Vis-Spektren in Remission sowie analytischer Zusammensetzung nicht von den ursprünglich löslichen 10a bzw. 10b unterscheiden ist anzunehmen, daß bei diesem geschilderten Vorgang eine Umwandlung in unlösliche höhere Assoziate erfolgt. Ein analoger Befund wurde auch im Falle von Nickelkomplexen bifunktioneller Dithiophosphinsäuren gemacht (110).

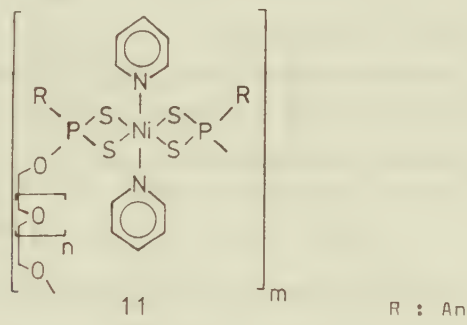
Es sei darauf hingewiesen, daß aus diesem Grunde die erforderlichen Messungen stets nur mit frisch bereiteten Lösungen von 10a und 10b durchgeführt wurden.

Die Tendenz zur Bildung höherer Assoziate steigt also offensichtlich mit abnehmender Länge des Brückengliedes. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch noch, daß bei den ^{31}P -NMR-Spektren von 10a und 10b mit zunehmender Konzentration eine Verbreiterung einiger Resonanzen erfolgt. Dieser Befund wird darauf zurückgeführt, daß die δ_{P} -Werte der Assoziate immer ähnlicher werden, so daß die Signale schließlich nicht mehr aufgelöst erscheinen.

2.5.1.1 Pyridinaddukte

In Pyridin lösen sich die Nickelkomplexe 10 zunächst zu dunkelgrünen Lösungen auf, aus denen nach wenigen Minuten grüne in üblichen Lösungsmitteln unlösliche Kristalle ausfallen.

Wie die entsprechenden Reaktionsprodukte aus Pyridin mit 10a und 10b zeigen, handelt es sich hierbei um Diaddukte des Typs 11.



Spektroskopische Befunde lassen die oktaedrische Koordination des Ni (II) in diesen Pyridinaddukten erkennen (97)

(Tabelle 2.8).

$\tilde{\nu}$ / (cm ⁻¹)	<u>11a</u>	<u>11b</u>	Zuordnung
$\tilde{\nu}_1$	8900	8870	$^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ (F)
$\tilde{\nu}_2$	14200	14200	$^3T_{1g}$ (F)
$\tilde{\nu}_3$	28000	28100	$^3T_{1g}$ (P)

Tabelle 2.8 Absorptionsbanden von 11a und 11b in Remission (BaSO₄ als Standard)

Nach loc. cit. 97, 111 liegt das magnetische Moment oktaedrischer Ni (II)- Komplexe in einem Bereich von 2,9-3,2 B.M.

Die in Tabelle 2.9 aufgeführten magnetischen Momente

<u>11</u>	$\mu_{\text{eff.}}/\text{B.M.}$
<u>11a</u>	3.09
<u>11b</u>	3.16

Tabelle 2.9 Magnetische Momente der Pyridinaddukte 11a und 11b, gemessen nach der Faraday - Methode (153) bei 293.2 K

stimmen hiermit gut Überein.

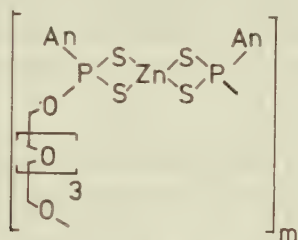
Die Pyridinaddukte erweisen sich als erstaunlich stabil, denn selbst beim Erwärmen im Hochvakuum erfolgt eine nur sehr langsame Abgabe der angelagerten Base.

2.5.2 Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3.6.9-trioxaundecan-1.11-diylester-zink (II) 12

Zn^{++} -Ionen stellen ebenso wie Ni^{++} -Ionen hinsichtlich ihrer Lewis-Acidität nach Pearson einen Grenzfall zwischen "harten" und "weichen" Lewis-Säuren dar (77-80,168,182). Demzufolge sollte eine Koordinierung des Metalls sowohl durch die "weichen" S-, als auch durch die "harten" O-Donatoren möglich sein.

Zur Überprüfung dieser These wurde der Zn-Komplex 12 hergestellt. Man erhält ihn durch Zugabe einer wäßrigen äquimolaren ZnCl_2 -Lösung zu einer wäßrigen Lösung des Bari -

umsalzes 5c ($n = 3$), wobei spontan ein weißer Feststoff ausfällt, der reichlich H_2O absorbiert. Nach dem Filtrieren und Trocknen wird ein weißes Pulver erhalten, das sich gut in $CHCl_3$ löst, in Benzol und Methanol dagegen als unlöslich erweist. Seine analytische Zusammensetzung entspricht der Formel



12

Dampfdruckosmometrische Messungen zeigen, daß dieser Komplex in Chloroform konzentrationsabhängig assoziiert ist (Abb. 2.2)

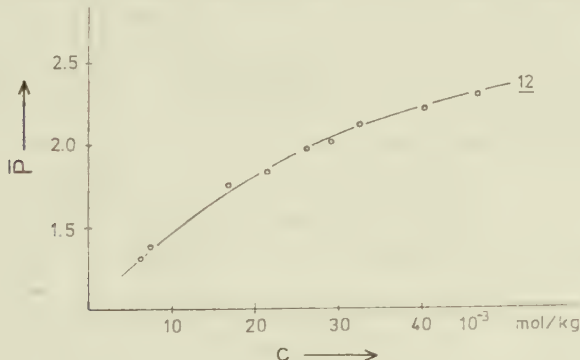


Abb. 2.2 Konzentrationsabhängigkeit des Assoziationsgrades $\bar{Q}$ des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6,9-trioxaundecan-1.11-diylester-zink (II) 12

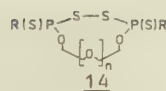
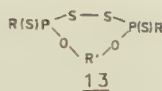
und in sehr verdünnten Lösungen monomer vorliegt.

Das $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist allerdings nur ein einziges Resonanzsignal auf und nicht die bei den Nickelkomplexen 10 beobachtete Vielfalt.

Ähnliche Verhältnisse fand A. Mamsch ⁽¹⁴¹⁾ bei Raumtemperatur auch im Falle der Assoziate von $[\text{R}_2\text{PS}_2]_2 \text{Zn}$ (R = Et, Pr). Das unter 2.5.1 geschilderte Phänomen scheint nach bisherigen Erfahrungen also nur "nickelspezifisch" zu sein.

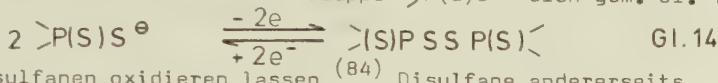
Im IR-Spektrum von 12 treten bei 230 und 250 cm^{-1} zwei Signale mittlerer und starker Intensität in Erscheinung, die Literaturdaten zufolge den ZnS-Valenzschwingungen ⁽¹⁴³⁾ zukommen sollten. Es scheint also beim Zn-Komplex 12 ebenso wie bei den Ni-Komplexen 10 eine ausschließliche Koordination des Metalls durch die S-Atome zu erfolgen.

3. Cyclische Disulfane des Typs



3.1 Synthese und Eigenschaften von 13

Aus einer Reihe von Untersuchungen geht hervor, daß Verbindungen mit der funktionellen Gruppe $>P(S)S^-$ sich gem. Gl. 14



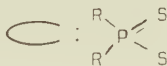
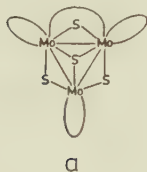
zu Disulfanen oxidieren lassen ⁽⁸⁴⁾. Disulfane andererseits reagieren mit Metallen bzw. Metallcarbonylen umgekehrt unter Bildung von Metallkomplexen mit Dithiophosphinato- $[R_2PS_2]$ ^(126,175) bzw. Dithiophosphatoliganden $[(Rn)_2PS_2]$ ⁽¹⁸⁹⁾.

Die Oxidation zu den Disulfanen gelingt mit Oxidationsmitteln wie Brom ^(87,113), Chlor ^(85,118,163), Iod ^(112,120,173,174), Sulfurylchlorid ⁽¹⁶²⁾, H_2O_2 ^(85,115), salpetriger Säure ⁽⁸⁶⁾ oder Kupfer(II)-Salzen ⁽¹¹⁹⁾.

Wie sich kürzlich zeigte, können Disulfane des Typs $R_2(S)PSSP(S)R_2$ in einigen Fällen bei der Reaktion mit Metallcarbonylen zusätzlich auch noch als S- Überträger fungieren, wobei sie selbst gem.



in Monosulfane übergehen ⁽¹²⁶⁾. So werden z.B. bei der Reaktion solcher Disulfane mit $Mo(CO)_6$ je nach Reaktionsbedingungen Clusterverbindungen des Typs



R: Et, Pr

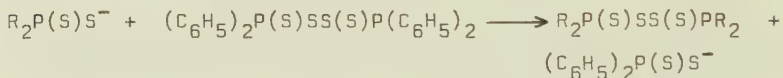
erhalten, in denen neben Mono- bzw. Disulfidbrücken, Chelatringe und Ligandenbrücken vorliegen.

Die Redox-Potentiale verschiedener Systeme



wurden kürzlich ermittelt (59,126).

Hierbei zeigte es sich, daß das System mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ein deutlich positiveres Redox-Potential besaß, als die aliphatischen Vertreter, so daß folgende Reaktion beobachtet wurde:

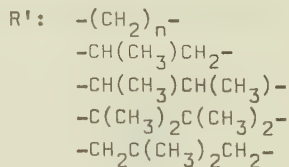
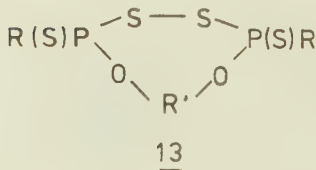


$\text{R} = \text{Alkyl}$

Auch Salze bifunktioneller Dithiophosphonsäuren (57,58) konnten zu entsprechenden Disulfanen oxidiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun versucht, die Ammoniumsalze 3 mit Iod zu oxidieren und zu klären, ob hierbei monomere oder oligomere cyclische Verbindungen bzw. Polymere entstehen.

Es zeigte sich, daß diese Reaktion erstaunlich glatt verlief, wenn man sie in Methanol bei Raumtemperatur durchführte. Dabei entstanden farblose kristalline Verbindungen des Typs 13.



R : An, Ph, Me

(vgl. Tab. 3.0), die sich sämtlich in chlorierten Kohlenwasserstoffen als leicht, in Methanol mäßig, in Diethylether und Ligroin dagegen nicht merklich löslich erwiesen.

Mit stark nucleophilen **Solvenzien** wie Pyridin erfolgt offensichtlich ähnlich den Umsetzungen von Disulfanen mit primären aliphatischen (127,134,135) und aromatischen (138-140)

Aminen die nucleophile Spaltung der S-S-Bindung (167).

Aufgrund des ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR-Spektrums verläuft diese Reaktion quantitativ. So zeigt z.B. eine frisch bereitete Lösung von 0.1 m 13d ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_2-$) in Pyridin im ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - Spektrum bereits nach wenigen Minuten neben dem Singulett des Disulfans ($\delta = 85.7$) zwei neue Resonanzen bei $\delta_1 = 106$ und $\delta_2 = 73.1$ im Verhältnis 1:1, deren Intensitäten stetig zunehmen, bis das Ausgangssignal nach ca. 3 Stunden völlig verschwunden ist.

An der Luft aufbewahrt, waren sie ohne merkliche Zersetzung haltbar. Die Ausbeuten betrugen 80-90 %.

Einige Eigenschaften der hier erstmals synthetisierten Verbindungen finden sich in Tabelle 3.0.

Osmometrische Molmassebestimmungen in CHCl_3 zeigten, daß sie sämtlich in einem weiten Konzentrationsbereich (vgl. Exp. Teil) monomer vorliegen. In ihren EI-Massenspektren entspricht der Peak höchster Masse dem monomeren Molekülion.

Auch Variierung der Reaktionsbedingungen, z.B. der Temperatur oder des Lösungsmittels führte praktisch stets nur

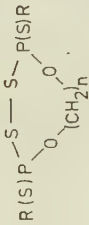
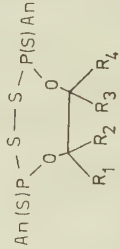
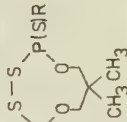
Verb.	R	n	Fp./(⁰ C)(Zers.)	δ_p (0.1 m CHCl ₃)		
<u>13a</u>	An	2	170 - 172	87.2		
<u>13b</u>	An	3	188 - 190	87.3		
<u>13c</u>	An	4	138 - 140	88.0		
<u>13d</u>	Ph	2	167 - 169	87.2		
<u>13e</u>	Ph	3	189 - 191	87.2		
<u>13f</u>	Ph	4	156 - 160	87.8		
<u>13g</u>	Me	2	119 - 121	97.4		
<u>13h</u>	Me	3	158 - 160	97.1		
Verb.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	δ_p (0.1 m CHCl ₃)	
<u>13i</u>	CH ₃	H	H	H	85.1/86.5 84.2 78.4	
<u>13k</u>	CH ₃	H	CH ₃	H		
<u>13l</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃		
Verb.	R				δ_p (0.1 m CHCl ₃)	
<u>13m</u>	An				87.6	
<u>13n</u>	Ph				87.4	

Tabelle 3.0 Einige Eigenschaften der cyclischen Disulfane 13

zu den Monomeren 13.

In einigen Fällen wurde darüber hinaus das Oxidationsmittel variiert, indem man statt Iod, H_2O_2 bzw. HNO_2 einsetzte. Auch hierbei wurden keine anderen Reaktionsprodukte erhalten.

3.2 Zur Struktur von 13

Die Verbindungen 13 enthalten zwei chirale P- Atome und müßten demnach bei der Synthese in einer rac- und meso- Form anfallen.

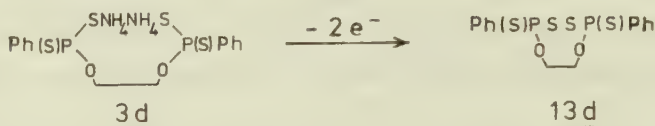
Nichtcyclische Disulfane des Typs $RR'(S)PSSP(S)R'R$ weisen aus diesem Grunde im $^{31}P \{^1H\}$ - Spektrum jeweils zwei Singulets mit deutlich unterschiedlichen δ_P - Werten auf (190).

Im Falle der Verbindungen 13 (vgl. Tab. 3.0) wird mit Ausnahme von 13i, in dieser Verbindung liegt ein unsymmetrisches Brückenglied vor, jedoch stets nur ein einziges Singulett beobachtet.

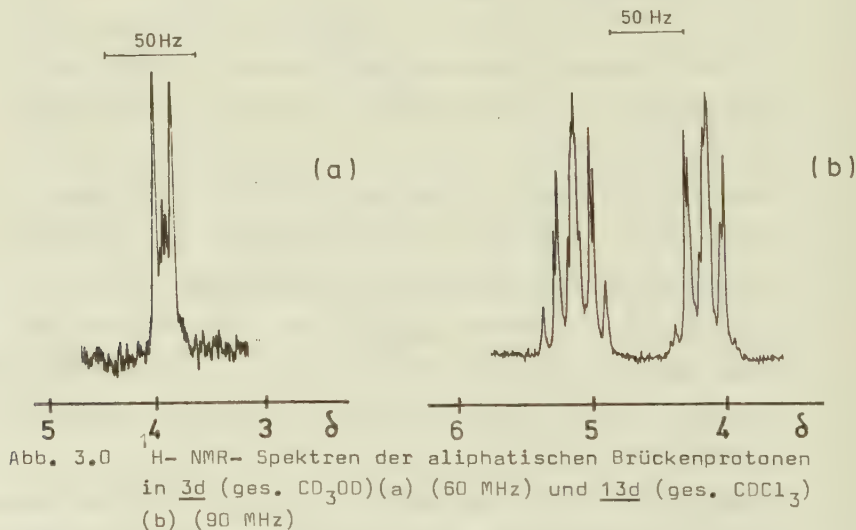
Entweder sind im vorliegenden Falle die δ_P - Werte der beiden möglichen Konfigurationen so ähnlich, daß die entsprechenden Signale unter den in dieser Arbeit angewandten Aufnahmebedingungen nicht mehr aufgelöst werden, oder aber es ist eine stereospezifische Synthese erfolgt und dementsprechend nur eine der beiden Formen entstanden.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden die ^1H - NMR- Spektren der cyclischen Disulfane 13d und 13n eingehender untersucht.

Es hatte sich gezeigt, daß bei der Oxidation des Ammoniumsalzes 3d zum cyclischen Disulfan 13d



sich das ^1H -NMR-Spektrum der Brückenprotonen drastisch ändert (Abb. 3.0).



Während nämlich im Falle des Salzes 3d das $[[A]_2X]_2$ -Spektrum durch ein äußeres intensives und ein inneres schwächeres Dublett geprägt ist, zeigen die Brückenprotonen von 13d $[ABX]_2$ -Signale mit Zentren bei $\delta_1 = 5.3$ und $\delta_2 = 4.2$.

Bei ^1H - $\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplung entartet das Spektrum von 3d zu einem Singulett, entsprechend einem A_4 -Spinsystem, d.h. die vier Protonen sind isochron.

Das ^1H - $\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum von 13d hingegen zeigt das Resonanz-

muster eines $[AB]_2$ - Spinsystems (164).

Auf dieser Basis konnte für 13d ein Spektrum simuliert werden, das hinsichtlich Bandenlage und Intensität mit dem gemessenen Spektrum identisch war (Abb. 3.1) und aus dem

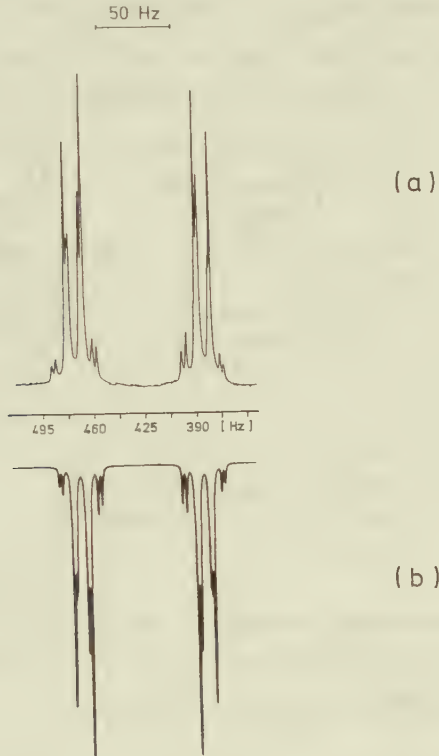


Abb. 3.1 $^1\text{H} \{^{31}\text{P}\}$ - NMR- Spektrum von 13d (Aliphateil), gemessen (0.2 m CDCl_3) (a), simuliert (b) (90 MHz)

folgende Parameter gewonnen werden konnten: $\nu_A = 476$ Hz, $\nu_B = 381$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = -13.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, 1.9 Hz und 0 Hz.

Zu diskutieren ist die Konformation von 13d.

Von den in der Literatur beschriebenen zahlreichen möglichen Konformationen des Cyclooctans (Abb. 3.2) (178-180)

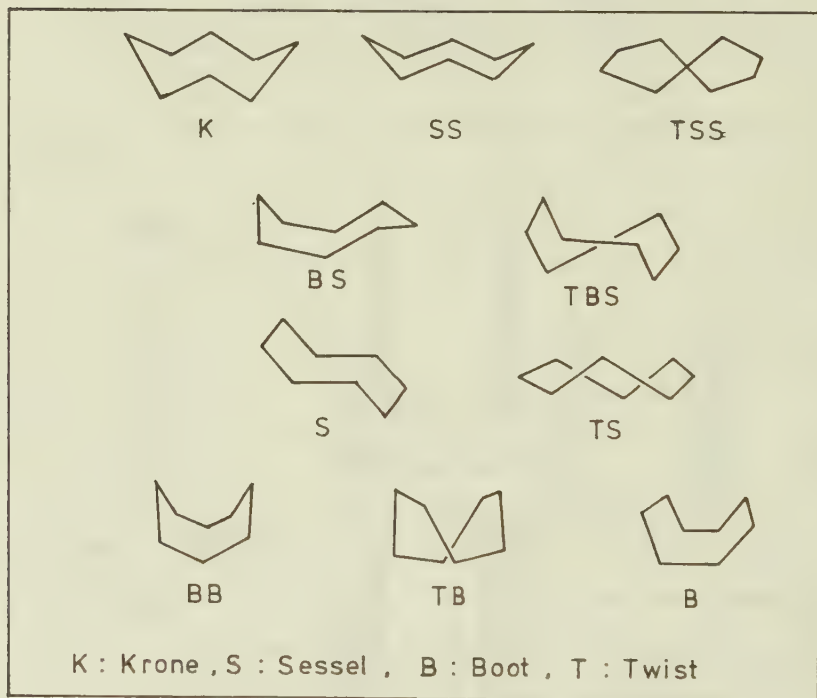


Abb. 3.2 Konformationen des Cyclooctans

sollte im Falle des ebenfalls 8- gliedrigen Ringsystems 13d aufgrund von Modellbetrachtungen an Dreidingmodellen das K-Konformere begünstigt sein. Denn nur bei dieser Anordnung ist der bevorzugte Diederwinkel von ca. 90° an der S-S- Gruppe (177) bei gleichzeitiger weitestmöglicher Entfernung der Substituenten voneinander sowie die energetisch günstigere gestaffelte Anordnung der Brückenprotonen realisierbar.

Das 8-Ringsystem in 13d erweist sich bei Raumtemperatur als starr, ein Befund, der sich daraus ergibt, daß man ein $[ABX]_2$ - Spektrum beobachtet.

Das Kopplungsmuster kann sowohl auf eine chirale C_2 -Konformation mit gestaffelter Anordnung der Protonen in der Brücke (rac-Form), als auch auf zwei energetisch ungünstige achirale C_s -Konformere mit Spiegelebene (meso-Formen [a], B- bzw. C-Konformer) zurückgeführt werden (Abb. 3.3).

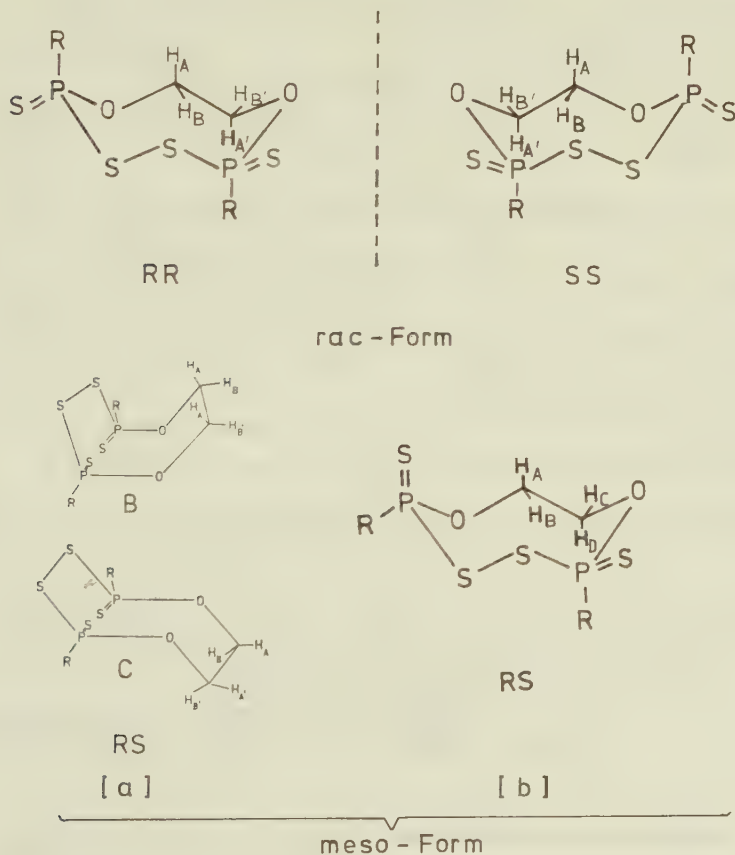


Abb. 3.3 Mögliche Diastereomere des cyclischen Disulfans 13d

Sowohl in der rac- Form, als auch in den meso-Formen [a] mit ekliptischer Anordnung der Methylenprotonen sind jeweils die Protonen H_A und $H_{A'}$, sowie H_B und $H_{B'}$, chemisch äquivalent.

In einem anderen Konformeren, nämlich der meso- Form [b] mit gestaffelter Anordnung der Methylenprotonen wären alle vier Brückenprotonen verschieden, so daß ein ABCD- Spinsystem resultieren müßte. Aufgrund des experimentell gefundenen Spektrums scheidet dieses Konformere jedoch aus.

Es ist aber auch unwahrscheinlich, daß 13d in Form der meso-Konformeren [a] vorliegt. Denn in diesen Konformationen weichen die Torsionswinkel der -S-S-Bindungen vom bevorzugten Wert 90° (177) stark ab. Zudem lägen, wie bereits erwähnt, in diesen Fällen die Methylenprotonen ja in der energiereicheren ekliptischen Anordnung vor, die zu anderen vicinalen Kopplungskonstanten führen sollte (88,137).

Nach Karplus (170) ändert sich bei $^3J_{HH}$ - Kopplungen der Betrag der Kopplungskonstanten mit dem Torsionswinkel φ .

Aus dem experimentellen $^1H \{^{31}P\}$ -Spektrum (vgl. Abb. 3.1 (b)) sind folgende Kopplungskonstanten zu entnehmen ($^3J_{HH} = 10.0$, 1.9 und 0 Hz, $^2J_{HH} = -13.5$ Hz), für die im Falle der vicinalen Kopplungen die Diederwinkel nach den Beziehungen (30,170)

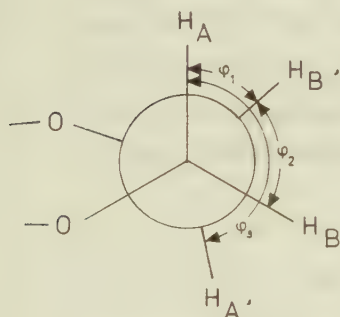
$$\begin{aligned} 1.9 &= A \cos^2 \varphi_1 + B \cos \varphi_1 \\ 0 &= A \cos^2 \varphi_2 + B \cos \varphi_2, \quad \varphi_2 = 120 - \varphi_1 \\ 10.0 &= A \cos^2 \varphi_3 + B \cos \varphi_3, \quad \varphi_3 = 120 + \varphi_1 \end{aligned}$$

berechnet wurden.

Es resultieren die nachfolgend aufgeführten sechs Lösungen

Lösung	$\psi_1 / ^\circ$	B	A
(1)	30	- 4.68	7.93
(2)	48	- 2.46	7.93
(3)	102	- 7.54	7.93
(4)	210	4.68	7.93
(5)	228	2.46	7.93
(6)	282	7.54	7.93

von denen die Lösung (2) zu favorisieren ist, denn hier kommen die Brückenprotonen wie Abb. 3.4 zeigt, der energieärmeren "gestaffelten" Konformation am nächsten.



$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= 48^\circ, & {}^3J_{AB'} &= 1.9 \text{ Hz} \\
 \psi_2 &= 72^\circ, & {}^3J_{BB'} &= 0 \text{ Hz} \\
 \psi_3 &= 168^\circ, & {}^3J_{AA'} &= 10.0 \text{ Hz}
 \end{aligned}$$

Abb. 3.4 Konformation, Diederwinkel und Zuordnung der Protonen im Brückenglied von 13d

Daß die Brückenprotonen von einer "gestaffelten" Konformation abweichen, hängt möglicherweise mit dem bevorzugten Torsionswinkel der -S-S-Gruppe von 90° zusammen. Die Drehung um eine S-S-Bindung erfordert zudem allgemein einen höheren Energiebetrag als die Drehung um eine C-C-Bindung (177).

13d liegt mithin höchstwahrscheinlich bei Raumtemperatur in der rac-Form vor (vgl. Abb. 3.3).

Wie bei allen Achtringsystemen ist auch im Falle von 13d eine Ringinversion denkbar, so daß bei höherer Temperatur die rac-Form verschiedene Konformationsänderungen gem. Abb. 3.2 erfahren kann (136).

Ob bei 13d eine solche Inversion nun tatsächlich erfolgt, sollte mit temperaturabhängigen $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - bzw. $^1\text{H} \{^{31}\text{P}\}$ - Spektren geklärt werden, die im Temperaturbereich 183 - 383 K aufgenommen wurden.

Dabei zeigte sich jedoch lediglich eine geringfügige Verschiebung des $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - Singulettts um 2 ppm zu tieferem Feld mit steigender Temperatur, während im $^1\text{H} \{^{31}\text{P}\}$ - Spektrum der Habitus des $[\text{AB}]_2$ - Spinsystems über den gesamten Temperaturbereich erhalten blieb. Aus diesen Befunden ist zu folgern, daß wahrscheinlich keine Ringinversion im untersuchten Temperaturintervall erfolgt.

Abschließend sei auf die NMR- Spektren von 13n eingegangen. In diesem Neunring sind die aliphatischen POCH_2 - Protonen gem. ^1H - NMR- Spektrum im Habitus eines $[\text{ABX}]$ - Systems (128,129) aufgespalten (Abb. 3.5(a). Bei $^1\text{H} \{^{31}\text{P}\}$ - Entkopplung treten die vier Linien eines $[\text{AB}]$ - Spektrums in Erscheinung (Abb. 3.5(b)).

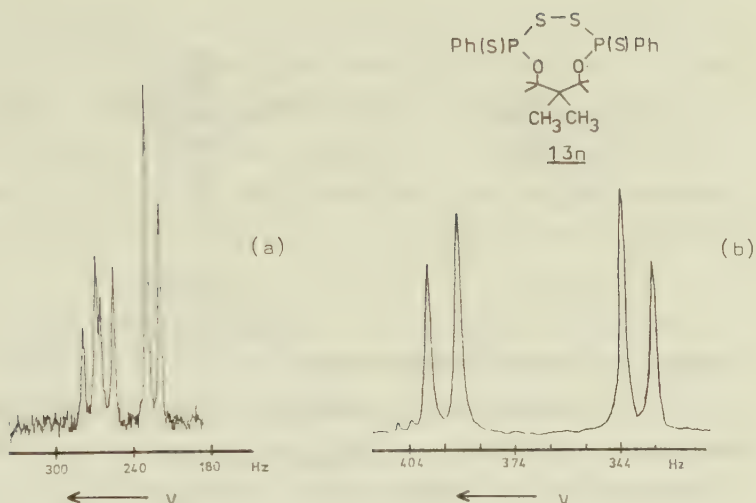
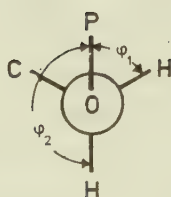


Abb. 3.5 ^1H -NMR-Spektrum (a) (60 MHz) und ^{31}P -NMR-Spektrum (b) (90 MHz) der Methylenprotonen in 13n (0.1 m CDCl_3)

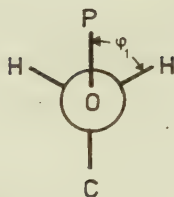
Aus den ^1H -NMR-Spektren sind folgende Parameter zu berechnen:

$$\begin{aligned} \delta_A &= 4.36 & \delta_B &= 3.77 \\ {}^2J_{AB} &= -10.0 \text{ Hz}, & {}^3J_{PA} &= 12.9 \text{ Hz}, & {}^3J_{PB} &= 0 \text{ Hz}. \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der räumlichen Lage von H_A und H_B im Molekül sind zwei energetisch begünstigte Konformationen längs der C-O-P-Bindungen zu diskutieren, nämlich die "gauche" und die "anti"-Form mit Diederwinkeln von 60° bzw. 60° und 180° , jeweils bezogen auf die Stellung der Protonen zum P-Atom.



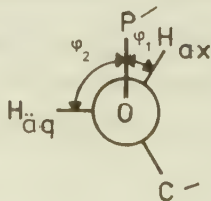
"anti"



"gauche"

Aufgrund zahlreicher Untersuchungen an 6 (191)-, 7 (192)- und 8 (30)-Ringsystemen mit tetraedisch koordiniertem Phosphor liegen die Beträge von $^3J_{POCH}$ -Kopplungen in der "anti"-Konformation oberhalb 20 Hz, während bei der "gauche"-Konformation Kopplungskonstanten bis ca. 10 Hz beobachtet werden.

Im Falle der Verbindung 13n ist aufgrund der ermittelten relativ kleinen Kopplungskonstanten eine "anti"-Lage der P- und H-Kerne auszuschließen. Tatsächlich zeigen Modellbetrachtungen (Dreidungsmodelle), daß 13n höchstwahrscheinlich in der Sesselform vorliegt mit einer "gauche"-Konformation längs der P-O-C-Bindung. In dieser Anordnung treten jedoch zwei vom bevorzugten Wert 60° verschiedene Di-ederwinkel φ gem.



in Erscheinung.

φ_2 sollte einem Winkel von etwa 90° entsprechen, dem die ermittelte Kopplungskonstante $^3J_{\text{PH}} = 0 \text{ Hz}$ zukommt. Das mit H_{eq} bezeichnete, nahezu äquatorial zur Ringebene angeordnete und mit dem Phosphor nicht koppelnde Proton entspricht H_B ($^3J_{\text{PB}} = 0 \text{ Hz}$), das axiale Proton H_A ($^3J_{\text{PA}} = 12.9 \text{ Hz}$).

Auch 13n scheint bevorzugt nur in einer einzigen Konfiguration bei der Synthese anzufallen. Läge diese Verbindung als Gemisch aus meso- und rac- Form vor, müßten sich im $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - Spektrum mehrere [AB] - Spinsysteme ergeben, die allenfalls zufällig identische Parameter (δ_{VO} , $^2J_{\text{AB}}$, $^3J_{\text{PA}}$, $^3J_{\text{PB}}$) besitzen und damit nur ein einziges [AB] - Spinsystem vortäuschen könnten.

Auch bei 13n scheint Modellbetrachtungen zufolge die rac- Form mit einer C_2 - Symmetrie vorzuliegen.

Zusammenfassend wäre also festzustellen, daß die ^{31}P - und ^1H - NMR- Ergebnisse von 13d und 13n dafür sprechen, daß in diesen beiden Fällen eine stereospezifische Synthese unter Bildung der rac- Formen erfolgte. Der Mechanismus dieses Vorgangs wäre dann allerdings noch völlig ungeklärt. Bis zum Beweis des Gegenteils liegt es nahe, aufgrund des einzelnen Singulett in ihren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR- Spektren einen analogen Sachverhalt bei den übrigen Verbindungen 13 anzunehmen.

3.3 Synthese und Eigenschaften von 14

Während die oxidative Cyclisierung der Ammoniumsalze 3 mit Iod wie beschrieben unter intramolekularem Ringschluß glatt zu monomeren cyclischen Disulfanen führt, verlaufen analoge Umsetzungen der Salze 4 nur für den Fall $n = 1$ gem. Gl. 15



derart eindeutig.

So konnten nach dem in Kap. 3.1 beschriebenen Verfahren die in Tab. 3.1 aufgeführten Makrocyclen mit 75 - 90 % Ausbeute erhalten werden.

Verb.	R	Fp. / °C (Zers.)	δ_p
<u>14a</u>	An	121 - 123	90.1
<u>14b</u>	Ph	118 - 120	90.1
<u>14c</u>	Me	117 - 120	98.5

Tabelle 3.1 Einige Eigenschaften der cyclischen Disulfane 14, δ_p (0.1 m CHCl_3)

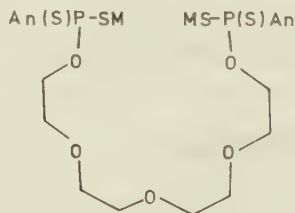
Sie lösen sich gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie CHCl_3 und CH_2Cl_2 , mäßig in Methanol, nicht merklich in Ligroin.

Im ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigen sie wie die Verbindungen 13 nur ein einziges Singulett.

Desweiteren zeigten sich im $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - Spektrum der Substanz verschiedene Singuletts unterschiedlicher Intensitäten zwischen $\delta = 89$ und 95 .

Wahrscheinlich handelt es sich bei der betreffenden Verbindung um ein Gemisch verschiedener Oligomerer, wobei die Bildung kleiner Aggregate jedoch bevorzugt und möglicherweise durch einen Template - Effekt unter Beteiligung des Kations begünstigt ist.

Um diese These zu überprüfen, wurden nunmehr die nachstehend aufgeführten Salze ein- und desselben Liganden mit Iod umgesetzt, die Oxidationsprodukte wie oben beschrieben aufgearbeitet und ^{31}P - spektroskopisch sowie osmometrisch untersucht.



Verb.	M
<u>5c</u>	$\text{Ba}^{++}/2$
<u>6</u>	Na^+
<u>7</u>	K^+

In allen Fällen entsprachen die erhaltenen Produkte hinsichtlich ihres P- und S- Gehaltes wiederum der Zusammensetzung des Disulfans.

Ihre $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -Spektren wiesen jeweils die gleiche Anzahl von Resonanzen mit praktisch identischen chemischen Verschiebungen (vgl. Tab. 3.2) auf.

$\delta_{^{31}\text{P}}$	Intensität / %			
	<u>6</u> (Na)	<u>7</u> (K)	<u>4c</u> (NH ₄)	<u>5c</u> (Ba)
94.8 $\pm$ 0.2	19	22	23	23
93.4 $\pm$ 0.2	27	31	37	38
92.5 $\pm$ 0.1	7	5	3	5
91.6 $\pm$ 0.1	7	7	2	4
91.1 $\pm$ 0.2		9	10	7
90.2 $\pm$ 0.2	7	7	6	6
89.6 $\pm$ 0.1	33	19	19	17
$\bar{M}$	1122	908	920	870
$\bar{P}$	1.88	1.52	1.54	1.46

Tabelle 3.2 δ_P - Werte (0.1 m CHCl₃) und relative Intensitäten der Disulfane, die bei der Oxidation verschiedener Salze erhalten wurden, Zahlenmittelmolmassen $\bar{M}$ und mittlere Assoziationsgrade $\bar{P}$ (0.1 m CHCl₃)

Ihre Intensitäten waren jedoch im Falle der aus dem Na- Salz 6 gewonnenen Substanz merklich verschieden von den übrigen Produkten aus den Salzen 4c, 5c und 7.

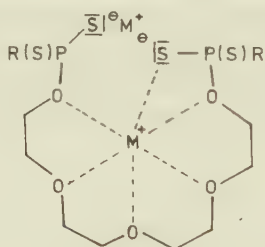
Osmometrische Molmassebestimmungen ergaben, daß alle diese Verbindungen nicht konzentrationsabhängig assoziiert waren, sich aber in ihrem mittleren Assoziationsgrad $\bar{P}$ deutlich voneinander unterschieden (vgl. Tab. 3.2).

Die Bildung niedermolekularer Assoziate war demnach bei der Oxidation des Natriumsalzes 6 offensichtlich weniger begünstigt, als im Falle der übrigen Salze!

Möglicherweise ist der Befund auf einen Template- Effekt (60) zurückzuführen, bei dem im Falle der größeren Ionen

M	Ionenradius/ pm (144)
K^+	134
NH_4^+	143
Ba^{++}	135

infolge einer wirksameren Koordination durch den Sauerstoff nach folgendem Schema



R: An

die reagierenden $=P(S)S^-$ - Gruppen in eine für den intramolekularen Ringschluß günstigere Position gebracht werden. Von den Kronenethern weiß man, daß sie als "harte" Lewis-Basen (77 - 80) Alkali- und Erdalkalimetalle, also "harte" Lewis-Säuren in Abhängigkeit von der Zahl der Sauerstoffatome und der Ionengröße des Metallions unterschiedlich stark komplexieren (1 - 3).

Ein ähnlicher Effekt liegt vielleicht auch hier vor, wobei

die größeren Ionen wie erwähnt, möglicherweise besser komplexiert werden. Hierauf wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

Trotz dieser Bevorzugung des intramolekularen Ringschlusses im Falle der Oxidation des K-, NH_4 - und Ba- Salzes gelang es nicht, monomere Spezies aus dem erhaltenen Produktgemisch zu isolieren.

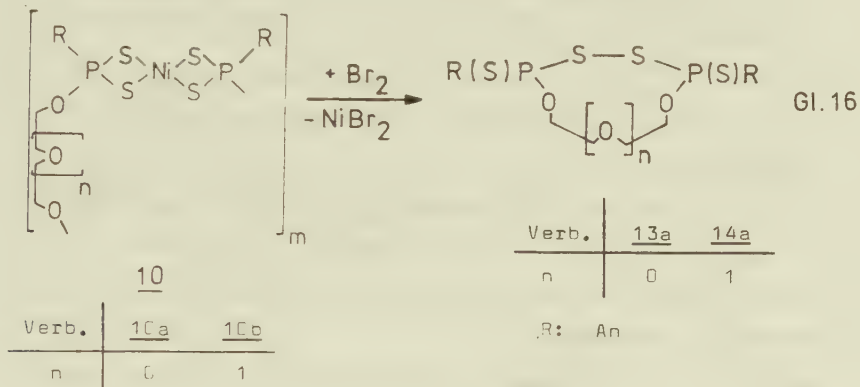
Daher wurden die Reaktionsbedingungen modifiziert, um beispielsweise bei tiefer Temperatur den intramolekularen Ringschluß zu begünstigen. Dabei zeigte es sich, daß die Cyclisierungsreaktionen bei -30°C wesentlich übersichtlicher verliefen. Auch hier entstanden aus den Salzen 4c, 5c und 7, mit Kationen ähnlicher Ionenradien also, Oxidationsprodukte fast identischer und dabei niedriger Zahlenmittelmolmasse. Die $\bar{P}$ -Werte lagen nunmehr bei 1.17 - 1.28 und damit wesentlich niedriger als im Falle der vorhin beschriebenen Umsetzungen bei Raumtemperatur.

Dementsprechend dominierten in den $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -Spektren dieser Substanzen zwei Signale bei $\delta_1 = 94.8$ und $\delta_2 = 93.4$, deren relative Intensitäten zusammen nahezu 90 % aller Signalintensitäten betrugten.

Am günstigsten war das Resultat bei Verwendung des Bariumsalzes 5c. Hier betrug $\bar{P}$ nur noch 1.17. In diesem Falle erschien also eine Produkttrennung besonders erfolgversprechend. In der Tat gelang es, durch Chromatographie des Primärproduktes an Kieselgel (CHCl_3 -n-Hexan, 1:7) sowie anschließende fraktionierte Kristallisation, farblose Kristalle zu isolieren, die im $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ -Spektrum nunmehr nur noch zwei

3.4 Oxidation der Nickelkomplexe 10 zu den Disulfanen 13 und 14

Erwähnenswert ist der Befund, daß sich auch die Ni-Komplexe 10a und 10b gem. Gl. 16



zu monomeren cyclischen Disulfanen oxidieren lassen. Allerdings reicht das Oxidationspotential des Iods dazu nicht mehr aus. Mit Brom lief die oxidative Cyclisierung dagegen glatt, wenn man zu einer Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 eine äquimolare Bromlösung, ebenfalls in CH_2Cl_2 , bei 0°C zutropfte.

In diesem Falle erfolgte allmähliche Entfärbung der violetten Ni-Komplexlösung, während gleichzeitig gelbes NiBr_2 ausfiel. Nach dem Abfiltrieren des Feststoffs und Eintropfen des Filtrates in Methanol schieden sich farblose Kristalle ab, die sich aufgrund spektroskopischer Befunde, chemischer Analysen sowie von Mischschmelzpunkten als identisch mit den aus den Salzen 3a und 4a synthetisierten Disulfanen 13a und 14a erwiesen.

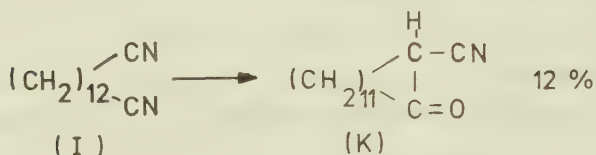
Erstaunlicherweise war es bei diesen Umsetzungen ohne Bedeutung, in welcher Konzentration die in Lösung konzentrationsabhängig assoziierten Nickelkomplexe (vgl. Kap. 2.5) vorlagen. Die Bildung monomerer Disulfane war deutlich bevorzugt, ein Befund, der auch durch die hohen Produktausbeuten (80 - 90 %) deutlich wurde.

Im Gegensatz dazu führte die analoge Umsetzung des in Lösung ebenfalls assoziierten Ni-Komplexes 10d (n=3) zu einem Disulfangemisch, dessen mittlerer Assoziationsgrad $\bar{P}$ ca. 3.4 entsprach. Die Konzentration des Ni-Komplexes in der Lösung bei Beginn der Reaktion und damit dessen Assoziationsgrad hatte keinen merklichen Einfluß auf die Produktzusammensetzung.

Da sämtliche Ni-Komplexe 10 diamagnetisch sind (vgl. Kap. 2.5 und somit eine zusätzliche koordinative Wechselwirkung des Metallzentrums mit den Brücken-O-Atomen auszuschließen ist (dieser Vorgang würde zu einer Erhöhung der Koordinationszahl und damit zu paramagnetischen Komplexen führen),⁽⁸⁹⁾ kann die bevorzugte Bildung der monomeren Cyclen 13a und 14a aus den Ni-Komplexen 10a und 10b in diesem Falle nicht durch einen Template - Effekt erklärt werden.

Für den intramolekularen Ringschluß unter Disulfanbildung ist hier möglicherweise der sog. "Sauerstoff-Effekt" verantwortlich, der erstmals von Carothers und Hill⁽¹⁶⁵⁾ postuliert wurde. Diese Autoren fanden nämlich bei der Depolymerisation höhermolekularer Carbonate des Octan-1.8-diols (D) und des 3.6-Dioxaoctan-1.8-diols (E) im Falle von (D)

wobei zu 70 % das Cyanketon (H) entstand. Bei der Cyclisierung des entsprechenden sauerstofffreien Dinitrils (I)



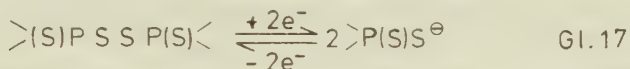
erhielten diese Autoren den 13- gliedrigen Ring (K) nur zu ca. 12 %. Sie führten diesen Sachverhalt ebenfalls auf den "Sauerstoff-Effekt" zurück, der die Bildung des kleineren Ring - systems begünstigte.

Möglicherweise ist dieser auch bei der Oxidation der Nickel-Komplexe 10a und 10b wirksam.

3.5 Einige Reaktionen der cyclischen Disulfane

3.5.1 Reduktion mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$

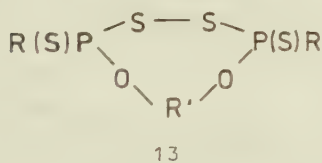
Da die Disulfane schwache Oxidationsmittel (59) darstellen, sollten sie durch geeignete Reduktionsmittel in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion gem. Gl. 17



reduziert werden.

Erst kürzlich konnten im Arbeitskreis von W. Kuchen durch Reduktion offenkettiger Dithiophosphinyldisulfane mit Metallcarbonylen Dithiophosphinatokomplexe zugänglich gemacht werden (116,126,175).

Eine analoge Umsetzung wurde daher mit den cyclischen Disulfanen 13b und 13d mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ durchgeführt.



<u>13</u>	R	R'
<u>13b</u>	An	$-(\text{CH}_2)_3-$
<u>13d</u>	Ph	$-(\text{CH}_2)_2-$

Hierbei wurde in eine Suspension des Disulfans in Mesitylen festes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eingetragen und die Mischung sodann einige Zeit erwärmt. Unter CO -Entwicklung fiel allmählich ein violetter Feststoff aus, der sich nach dem Filtrieren und

Trocknen an der Luft als in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich erwies.

Das Produkt enthält keine CO-Gruppen mehr (IR-Spektrum) (144), dafür trat bei 335 cm^{-1} (15a) bzw. 315 cm^{-1} (15b) eine Bande mittlerer Intensität in Erscheinung, die der $\tilde{\nu}_{\text{CrS}}$ -Schwingung zukommen sollte (143).

Die analytische Zusammensetzung der Verbindung entsprach der eines oktaedrischen Komplexes der Formel



15

<u>15</u>	R	R'
a	An	$-(\text{CH}_2)_3-$
b	Ph	$-(\text{CH}_2)_2-$

Für eine oktaedrische Koordination des Cr^{+++} durch die bifunktionellen Liganden und damit für das Vorliegen der Chromophore CrS_6 sprachen weiterhin Remissionsspektren (Tabelle 3.3) und $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte (Tabelle 3.4).

<u>15</u>	$\tilde{\nu}_1 / \text{cm}^{-1}$ $4\text{T}_{2g} \longrightarrow 4\text{A}_{2g}$	$\tilde{\nu}_2 / \text{cm}^{-1}$ $4\text{T}_{1g} \longrightarrow 4\text{A}_{2g}$
<u>15a</u>	14100	18600
<u>15b</u>	13900	18450

Tabelle 3.3 Bandenlage und Zuordnung in den UV-Vis-Spektren der Chromkomplexe 15a und 15b, Absorptionen aufgenommen in Remission, BaSO_4 als Standard.

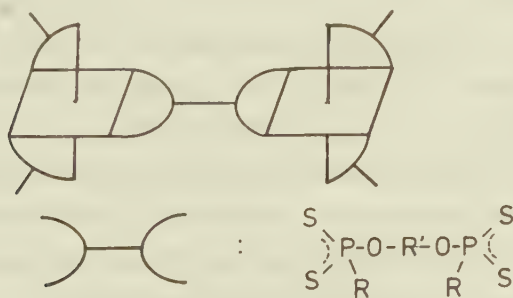
	$\mu_{\text{eff.}} / \text{B.M.}$
<u>15a</u>	3.88
<u>15b</u>	3.87

Tabelle 3.4 Magnetische Momente, gemessen nach Faraday (293,2 K)

Ersteres zeigte die für Cr (III)-dithiophosphorkomplexe typischen Bandenlagen (121-123), und die $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte lagen nahe dem erwarteten "spin-only" - Wert (117).

Bemerkenswert ist die thermische Stabilität der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht merklich löslichen Komplexe. Bis 400 °C wurden weder Schmelz- noch Zersetzungserscheinungen beobachtet.

Mit Sicherheit, und dies ist ja bei den bifunktionellen Liganden, welche diese Komplexe beinhalten, auch nicht anders zu erwarten, handelt es sich um polymere Körper, in denen die Koordinationsoktaeder durch Ligandenbrücken nach folgendem Schema



miteinander verknüpft sind.

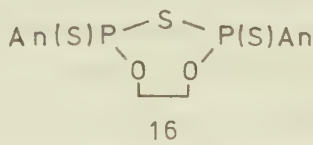
3.5.2 Umsetzung mit Triphenylphosphan

Es ist bekannt, daß sich Disulfane mit Triphenylphosphan gem.Gl. 18



in Monosulfane überführen lassen (124,125,130-133).

Exemplarisch wurde diese Reaktion auf das cyclische Disulfan 13a übertragen, das bereits unter milden Bedingungen mit dem Triphenylphosphan zum entsprechenden 2.4-Bis(4-methoxyphenyl) 1.5.3.2.4-dioxathiadiphosphhepan-2.4-disulfid 16



reagierte.

Die Struktur dieses Siebenringes ergab sich aus der Analyse sowie aus spektroskopischen Daten.

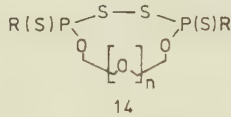
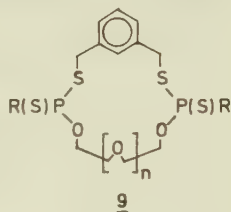
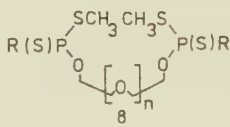
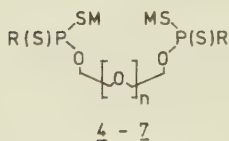
Auch 16 zeigt im ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - Spektrum nur ein Signal, obwohl die beiden P- Atome im Molekül chiral sind und damit das Auftreten eines Diastereomerengemisches zu erwarten wäre. Wahrscheinlich fallen die Resonanzen der Diastereomeren zusammen, denn das durch Säulenchromatographie an Kieselgel analysenrein gewonnene kristalline Produkt besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ein Schmelzintervall von 120-132 °C. Mehrfaches Umkristallisieren der Substanz bewirkte keine Einengung des Schmelzintervalls.

Im ^{61}I -Massenspektrum tritt als Peak höchster Masse der Molekülpeak in Erscheinung. Mit diesem Befund in Einklang stehen dampfdruckosmometrisch ermittelte Molmassen, die konzentrationsunabhängig einem Monomeren entsprechen.

16 löst sich sehr gut in chlorierten Kohlenwasserstoffen, in Methanol ist es dagegen nicht merklich löslich.

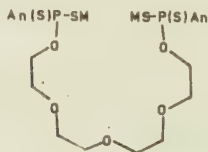
4. Zum Komplexverhalten offenkettiger und cyclischer Derivate der Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester

Einige der in dieser Arbeit erstmals beschriebenen offenkettigen und cyclischen Verbindungen des Typs



besitzen in ihrem Brückenglied mehrere O- Atome, die nach dem Pearson'schen Säure-Base-Konzept (77-80) den Charakter dieser Substanzen als "harte" Lewis-Basen bedingen können.

Möglicherweise liegen bereits in einigen Salzen der Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester des Typs 4-7 koordinative Wechselwirkungen mit Alkali- und Erdalkaliionen vor, die als "harte" Lewis-Säuren zu betrachten sind. Zum Beispiel löst sich das Natriumsalz 6



6: M = Na

5c: M = Ba/2

Überraschend gut in CHCl_3 . Solche Lösungen zeigen praktisch keine Leitfähigkeit. Interessanterweise liegt 6 darüber hinaus in CHCl_3 konzentrationsunabhängig als Dimeres vor wie dampfdruckosmometrische Molmassebestimmungen zeigen. Dieser Befund spricht, ebenso wie die fehlende Leitfähigkeit der Lösungen in CHCl_3 , für eine Komplexierung des Kations und somit gegen eine ionische Struktur.

Auch das Bariumphosphonat 5c löst sich, wenn auch wesentlich schlechter als 6, in CHCl_3 . Wie 6 ist es in dieser Lösung, die keine Leitfähigkeit zeigt, dimerisiert.

Bemerkenswert ist, daß sich aus den zunächst klaren Lösungen von 5c in CHCl_3 nach ca. 30 Min. eine farblose, feinkristalline Substanz abzuscheiden beginnt. Diese entspricht in ihrer Zusammensetzung der Ausgangsverbindung. Sie ist jedoch im Gegensatz zu dieser in keinem Lösungsmittel, auch nicht in Wasser, löslich.

Ein ähnliches Phänomen wurde im Falle einiger Bariumdithiophosphate beobachtet und auf die Bildung höherer Aggregate zurückgeführt (81).

Konduktometrisch untersucht wurden außer 5c und 6 auch die nachfolgend aufgeführten Verbindungen

$\begin{array}{c} \text{R(S)P} \begin{array}{l} \text{SM} \\ \diagup \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{[O]} \end{array} \text{O} \begin{array}{l} \text{MS} \\ \diagup \end{array} \text{P(S)R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{[O]} \quad \text{[O]} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{[O]} \end{array}$		<u>4c</u>	<u>4d</u>	<u>5c</u>	<u>5e</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
	n	3	5	3	2	3	3
	M	NH_4	NH_4	Ba/2	Ba/2	Na	K
	R	An	An	An	CH_3	An	An

die sich in CHCl_3 nicht merklich, wohl aber wie 5c und 6

sehr leicht in Wasser lösen, in dem sich alle genannten Salze wie starke Elektrolyte verhalten. Sie gehorchen nämlich im untersuchten Konzentrationsbereich (0,0025-0,028 mol/l) dem sog. "Quadratwurzelgesetz" (162), das den von Kohlrausch gefundenen Zusammenhang zwischen molarer Leitfähigkeit und Konzentration eines starken Elektrolyten gem. $\Lambda = \Lambda_0 - a \sqrt{c}$ beschreibt.

Abb. 4.0 zeigt die nach Kohlrausch zu fordernde lineare Abhängigkeit von Λ und $\sqrt{c}$.

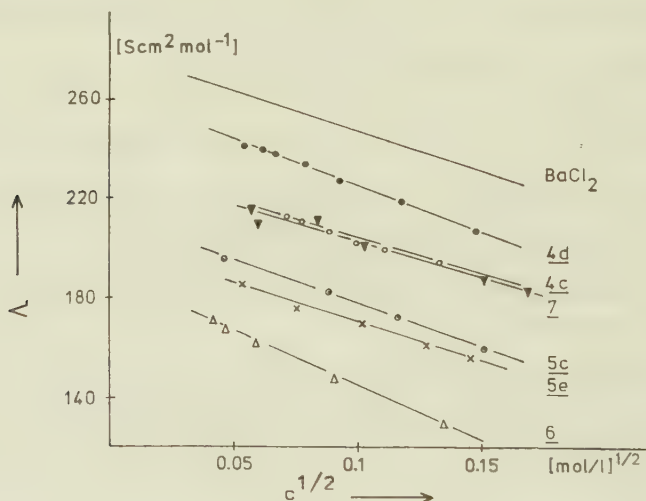


Abb. 4.0 Molare Leitfähigkeiten wäßriger Lösungen einiger Salze des Typs $\text{MS(S)RPOCH}_2[\text{CH}_2\text{OCH}_2]_n\text{CH}_2\text{OPR(S)SM}$ in Abhängigkeit von der Konzentration ($T = 25^\circ\text{C}$)

Ihre Grenzleitfähigkeiten ⁽¹⁶²⁾, die durch Extrapolation der erhaltenen Geraden auf die Ordinate erhalten werden, sind aus Tab. 4.0 ersichtlich. Die ermittelten Zahlenwerte liegen in der gleichen Größenordnung wie das zu Vergleichszwecken herangezogene BaCl₂. Sie sind somit typisch für in wäßriger Lösung vollständig dissoziierte Salze.

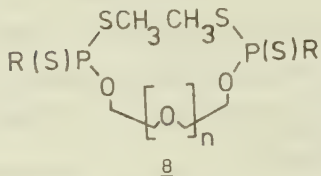
Verb.	n	M	R	$\Lambda_o / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
<u>4c</u>	3	NH ₄	An	233.2
<u>5c</u>	3	Ba/2	An	213.8
<u>6</u>	3	Na	An	188.5
<u>7</u>	3	K	An	231.6
<u>4d</u>	5	NH ₄	An	263
<u>5e</u>	2	Ba/2	CH ₃	202
BaCl ₂	-	-	-	279.4 ⁺

Tabelle 4.0 Grenzleitfähigkeiten einiger Salze der Bis(organylidithiophosphonsäure)0,0'-diylester

⁺ Die in loc. cit. 82 aufgelisteten Äquivalentleitfähigkeiten wurden auf molare Leitfähigkeiten umgerechnet.

Es ist also hervorzuheben, daß das Na- Salz 6 und das Ba- Salz 5c in seinen Eigenschaften merklich von den restlichen Verbindungen der Tab. 4.0 abweicht. Beide Salze lösen sich nämlich leicht in CHCl₃ und dissoziieren nicht in diesem Solvens. Aus diesem Befund wird wie erwähnt auf die Komplexierung der Metalle durch den Komplexbildner in CHCl₃ geschlossen.

Von den offenkettigen Estern des Typs 8



<u>8</u>	b	c	d
n	1	2	3
R:	An		

ist zu berichten, daß sie festes HgCl₂ in die organische Phase zu transferieren vermögen. Dies gelingt, indem man zu einer Suspension des feinpulverisierten HgCl₂ in CHCl₃ den Liganden in äquimolarer Menge zusetzt, wobei das Salz vollständig in Lösung geht.

Möglicherweise bildet sich hierbei ein 1:1- Addukt. Dafür sprechen ³¹P- spektroskopische Untersuchungen. Stellt man z.B. Mischungen der Liganden 8b bzw. 8d und HgCl₂ in CHCl₃ her, so erhält man nur dann eine vollständige Auflösung des Salzes, wenn das Verhältnis $c_{\text{HgCl}_2} : c_{\text{Ligand}} < 1$ ist. Andernfalls bleibt ein Bodensatz von HgCl₂ zurück. In Abhängigkeit von diesem Konzentrationsverhältnis verschiebt sich das Singulett, das Lösungen der reinen Liganden zeigen, mit wachsendem Konzentrationsverhältnis nach tieferem Feld.⁺ Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4.1 aufgezeigt.

⁺ Auch hierbei tritt also nur ein Singulett in Erscheinung, obwohl bei einem Konzentrationsverhältnis < 1 für den Liganden und das Addukt unterschiedliche δ - Werte zu erwarten wären. Möglicherweise stellt sich bei der Adduktbildung ein Gleichgewicht gem. $L + \text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{LHgCl}_2$ schnell gegenüber der NMR-Zeitskala ein, so daß ein gemitteltes Signal registriert wird.

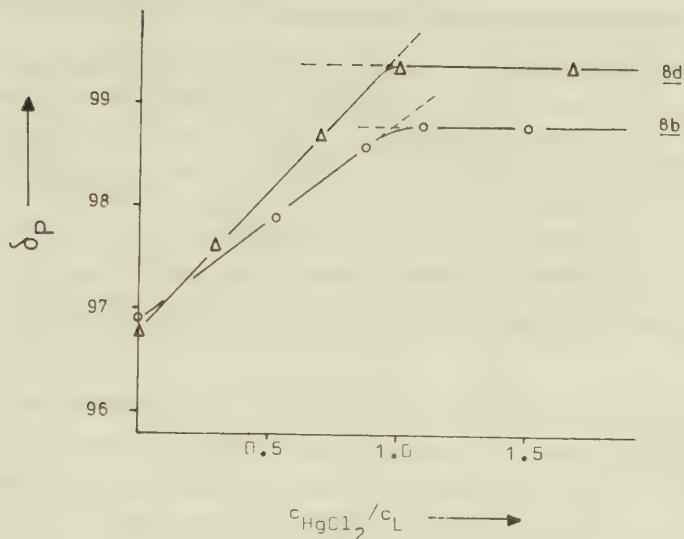


Abb. 4.1 Abhängigkeit der chemischen Verschiebung δ_P vom Quotienten c_{HgCl_2}/c_L (L: 8b, 8d) in CHCl_3

δ_P erreicht schließlich einen Grenzwert bei einem Konzentrationsverhältnis 1 : 1, der, so ist anzunehmen, der chem. Verschiebung des Phosphors im 1 : 1- Addukt entspricht.

Diese Annahme wird durch dampfdruckosmometrische Molmassbestimmungen erhärtet, die mit den gleichen Proben durchgeführt wurden wie die für ^{31}P - spektroskopische Untersuchungen herangezogenen Mischungen.

Hierbei findet man nämlich Zahlenmittelmolmassen, die sich auch rein rechnerisch unter Annahme der Bildung von 1 : 1- Addukten und überschüssigem Liganden ergeben müßten. Eine solche Berechnung ist also nur dann möglich, wenn das Konzentrationsverhältnis $c_{\text{HgCl}_2} : c_{\text{Ligand}} < 1$ ist und somit kein überschüssiges HgCl_2 als Bodenkörper verbleibt.

Die Ergebnisse entsprechender Berechnungen sind in Tab. 4.1 zusammengestellt.

Probe <u>8b</u>	$c_{\text{Ligand}} /$ mol/l	$c_{\text{HgCl}_2} /$ mol/l	$\frac{c_{\text{HgCl}_2}}{c_{\text{Ligand}}}$	$\delta_{31\text{P}}$	$\bar{m}_{\text{ber.}}$	$\bar{m}_{\text{gef.}}$
1	0.0696	0.1038	1.49 ⁺	98.8	-	-
2	0.0696	0.0763	1.096 ⁺	98.8	-	-
3	0.0696	0.0605	0.869	98.6	774	767
4	0.0696	0.0368	0.529	97.9	681	708
5	0.0696	0	0	96.9	538	554
<u>8d</u>						
1	0.16	0.267	1.67 ⁺	99.4	-	-
2	0.16	0.160	1.0	99.4	898	870
3	0.16	0.112	0.7	98.7	817	823
4	0.16	0.048	0.3	97.6	708	717
5	0.16	0	0	96.8	627	630

Tabelle 4.1. Zusammenhang zwischen dem Quotienten

$c_{\text{HgCl}_2} / c_{\text{Ligand}}$, der Molmasse $\bar{m}_{\text{gef.}}$ (osmometrisch in CHCl_3 , $T=37^\circ\text{C}$) und der chemischen Verschiebung δ_{P} (CHCl_3).

⁺bei einem Salz/Ligand-Verhältnis > 1 bleibt ein Bodensatz von HgCl_2 zurück.

Versucht man, die 1:1- Addukte zu isolieren, indem man das Lösungsmittel einer Mischung mit genau eingestelltem Konzentrationsverhältnis $c_{\text{HgCl}_2} : c_{\text{Ligand}} = 1$ abdampft, so bleibt ein nunmehr weißer unlöslicher Feststoff zurück, der sich beim Erhitzen oberhalb 320°C erst allmählich zersetzt und der in seiner Zusammensetzung einem 1:1 - Addukt entspricht.

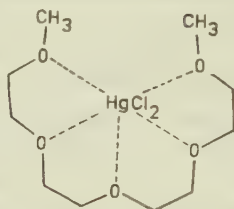
Offensichtlich ist also nur das frisch bereitete 1:1- Addukt in CHCl_3 löslich und diese Lösungen wiederum sind auch nur einige Zeit beständig. Nach Stunden fällt auch aus ihnen ein farbloser Festkörper aus, der hinsichtlich seiner Stöchiometrie identisch ist mit der durch Abdampfen des Lösungsmittels gewonnen Substanz. Dieser Befund, daß die 1:1- Addukte nur begrenzte Zeit löslich sind und sich offensichtlich in eine unlösliche Form umlagern, kann möglicherweise folgendermaßen erklärt werden:

In den Liganden 8b - 8d liegen neben "harten" O- auch "weiche" S- Donatoren vor. Hg^{2+} stellt im Pearson' schen Sinne⁽⁷⁷⁻⁸⁰⁾ eine "weiche" Lewis- Säure dar und sollte demzufolge also bevorzugt mit den S- Donatoratomen eine Komplexbildung eingehen. Tatsächlich sind zahlreiche Chelatkomplexe von HgCl_2 mit neutralen S- haltigen Phosphanliganden wie $(\text{R}_3\text{P}=\text{S})$ ⁽¹⁰⁸⁾, $(>(\text{S})\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{S})<)$ ⁽¹⁷¹⁾, $(>(\text{S})\text{PP}(\text{S})<)$ ⁽¹⁷²⁾, aber auch Bis(thiophosphinyl)oxiden $(>(\text{S})\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{S})<)$ ^(171,176) bekannt. Im letzteren fungiert ausschließlich der Schwefel als Donator.

Die Komplexbildung konnte im Falle S- haltiger Liganden durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden⁽¹⁶⁸⁻¹⁷²⁾. Die P=S- Valenzschwingungen⁽¹⁴¹⁾ waren nämlich in den IR- Spektren der Komplexe im Vergleich zu denen des freien Liganden zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

Andererseits sind nun auch stabile HgCl_2 - Komplexe mit Glymen^(93, 146-150), in denen also nur "harte" O- Basen vor-

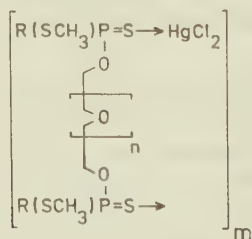
liegen, beschrieben worden (146). So z.B. der Komplex



dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde.

Im Falle der Liganden 8b - 8d müßte demnach auch die Möglichkeit einer Koordinierung des HgCl_2 durch die Brücken-O-Atome in Betracht gezogen werden.

Wir nehmen nun an, daß in den primär entstehenden CHCl_3 -löslichen Addukten eine Koordinierung des Metalls nur über die O-Atome erfolgt, nach längerem Stehen oder Eindampfen jedoch eine Koordinierung auch durch die $\text{P}=\text{S}$ -Gruppen stattfindet, wobei nunmehr unlösliche polymere Aggregate gem.



entstehen.

Für diesen Sachverhalt spricht, daß die $\text{P}=\text{S}$ -Schwingungsfrequenzen (142) in den unlöslichen Verbindungen gegenüber denen in den freien Liganden oder löslichen Primäraddukten zu tieferen Wellenzahlen hin verschoben sind (vgl. Tab. 4.2).

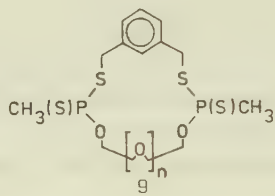
Verb.	$\bar{\nu}_{P=S} / (\text{cm}^{-1})$	
<u>8b</u> , [<u>8b</u> · HgCl ₂] ^x	620s	640s
<u>8d</u> , [<u>8d</u> · HgCl ₂] ^x	625s	641s
[<u>8b</u> · HgCl ₂ unl.]	600m	630m
[<u>8d</u> · HgCl ₂ unl.]	595m	630w

Tabelle 4.2 P=S-Valenzschwingungen der S-Methylester 8b und 8d (jeweils identisch in CHCl₃ und KBr), sowie ihrer löslichen^x(in CHCl₃) und unlöslichen Umsetzungsprodukte mit HgCl₂ (in KBr)

Es wurde ferner versucht, die vermutete primäre Koordination des Hg⁺⁺ durch die O- Atome IR- spektroskopisch nachzuweisen. Die C-O- Valenzschwingungen (137) waren nämlich in Komplexen von Polyethylen- bzw. Polypropylenglykolen (93) mit Alkali- bzw. Erdalkalitionen, aber auch in Komplexen von Polyethylenoxiden mit HgCl₂ deutlich erniedrigt (183-185). Im vorliegenden Falle konnte jedoch bei Lösungen der Addukte keine Veränderung dieser Absorptionsbande in Bezug auf deren Lage im freien Liganden beobachtet werden. Dies war allerdings auch beim oben aufgeführten Glyme·HgCl₂- Komplex nicht der Fall.

Daß aber die Brückensauerstoffatome einen beträchtlichen Einfluß auf die Fähigkeit des Liganden ausüben, festes HgCl₂ in die CHCl₃- Phase zu transferieren, wird dadurch erhärtet, daß sowohl z.B. bifunktionelle Phosphinsäureester des Typs CH₃S(S)RP-(CH₂)_n-PR(S)SCH₃ (94), als auch der S- Methyl- ester 8a CH₃S(S)RPD(CH₂)₂OPR(S)SCH₃ derartige "Podand-Eigenschaften" (145,186) nicht zeigten.

Für eine Komplexierung anderer Metalle, vor allem der Alkali- oder Erdalkalimetalle durch die acyclischen Ester 8 haben sich bisher keinerlei Anhaltspunkte ergeben. Anders hingegen das Verhalten des makrocyclischen Esters 9b.



<u>9</u>	a	b
n	1	2

Hier konnte eine Komplexierung mittels konduktometrischer Messungen festgestellt werden, einer Methode, wie sie in loc. cit. 169, 181 beschrieben ist.

Hierbei wurde so verfahren, daß man zunächst eine definierte Menge LiCl in CHCl₃/CH₃OH (1:1) löste. In diesem Lösungsmittelgemisch ist das Salz nur geringfügig nach



dissoziiert, was in einer geringen elektrischen Leitfähigkeit zum Ausdruck kommt.

Bei sukzessiver Zugabe des neutralen Liganden 9b zeigt sich nun eine Zunahme der Leitfähigkeit und damit der Dissoziation von LiCl. Möglicherweise bildet sich ein Addukt gem.



welches stärker dissoziiert ist als das Salz.

Trägt man die gemessenen Leitfähigkeiten in Abhängigkeit vom Verhältnis c_{9b} : c_{LiCl} auf, so wird in Nähe des Verhältnisses 1:1 ein Grenzwert der Leitfähigkeit erreicht (Abb. 4.2),

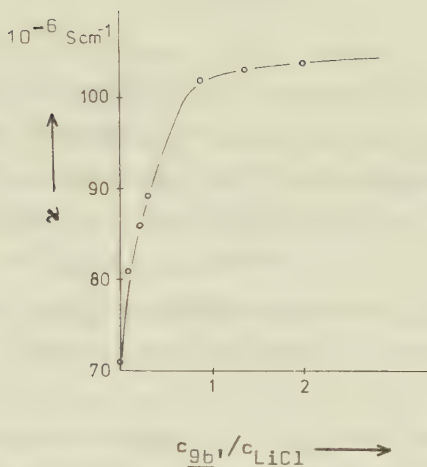


Abb. 4.2 Elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis $c_{9b'}/c_{LiCl}$ ($CHCl_3/CH_3OH$, 1:1)

aus dem auf die Bildung eines 1:1- Komplexes geschlossen werden kann. Tatsächlich gelang es dann auch, einen kristallinen Komplex der Zusammensetzung $9b' \cdot LiCl$ in farblosen Nadeln, Schmp. $154^\circ C$, zu isolieren.

Mit anderen Metallionen konnten hingegen keinerlei Wechselwirkungen festgestellt werden. Offensichtlich ist das Platzangebot im Falle des Liganden $9b'$ nur für das Lithium-Ion ausreichend.

III. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit folgenden Geräten vorgenommen:

^1H -NMR: Hitachi Perkin-Elmer R- 24B, 60 MHz (chemische Verschiebungen auf TMS bezogen, es gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett, dc = Dublett zentriert, mc = Multiplett zentriert)

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: HX 90 R, Bruker Physik (chemische Verschiebungen auf 85 %ige Phosphorsäure bezogen, positives Vorzeichen bei Tieffeldverschiebung)

IR: Perkin-Elmer 283 (es gelten folgende Abkürzungen: s = stark, m = mittelstark, w = schwach, b = breit, sh = Schulter)

UV: DMR 21 Zeiss

MS: Varian Mat 311 A (alle Proben wurden über Direkteinlaß eingeführt, die M^{+} -Intensitäten sind auf den Basispeak (rel. Int. = 100 %) bezogen. Die Aufnahmebedingungen der EI-Spektren werden durch die Ionisierungsenergie in eV, den Emissionsstrom in μA , die Quelltemperatur (QT) und die Proben-temperatur (PT) in $^{\circ}\text{C}$ angegeben, die der FD-Spektren (aktivierter Wolframemitter) durch die Beschleunigungsspannung in kV, den Fadenheizstrom in mA und die Quelltemperatur in $^{\circ}\text{C}$.

Molmasse: Dampfdruckosmometer, Knauer (sämtliche Messungen bei 37 °C in CHCl_3)

Leitfähigkeiten: Konduktometer E 518, Metrohm

C,H,N-Analysen: Perkin Elmer Analyzer 263

Magnetisches Moment: Magnet 8- E 10, Bruker Physik, Elektronische Mikrowaage 4107, Satorius. Die Messungen wurden teils nach der Gouy - Methode ⁽¹⁵²⁾, teils nach der Faraday - Methode ⁽¹⁵³⁾ durchgeführt. Zur diamagnetischen Korrektur wurden die in loc. cit. 154 aufgeführten Pascalschen Konstanten benutzt.

Schmelzpunkte: SMP - 20, Büchi (alle Messungen in geschlossenen Röhrchen, Schmelzpunkte sind nicht korrigiert)

2. Analysenmethoden

Die Analysen wurden nach folgenden Methoden durchgeführt:

Element	Aufschluß	Methode	Lit.
Ba	H_2O	BaSO_4 gravimetrisch	155
Cr	konz. HNO_3	komplexometrisch	156
Ni	konz. NH_3	"	157
	konz. HNO_3	"	
NH_4	H_2O	konduktometrisch	160
P	Parr-Bombe	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ grav.	158
S	"	BaSO_4 grav.	159
Sa	H_2O	Na_2SO_4 grav.	

3. Ausgangsverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

2.4-Bis(4-methoxyphenyl)-1.3.2.4-dithiadiphosphetan-2.4-disulfid (56)

2.4-Diphenyl-1.3.2.4-dithiadiphosphetan-2.4-disulfid (161)

2.4-Dimethyl-1.3.2.4-dithiadiphosphetan-2.4-disulfid (161)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)

0,0'-2.2-dimethylpropan-1.3-diylesters 3m (56)

4. Synthesevorschriften

4.1 Bis(organyldithiophosphonsäure)0,0'-diylester 2

4.9 mmol $(RPS_2)_2$ werden in 50 ml Toluol suspendiert und nach Erwärmung der Suspension auf 60 °C mit 4.9 mmol des bifunktionellen Alkohols versetzt. Man erwärmt unter Rühren weiter, bis eine wasserklare farblose Lösung entstanden ist. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels löst man das verbliebene Öl in Dichlormethan und fällen mit Diethylether bei 0 °C.

Nach dem Abtrennen des Lösungsmittels und Trocknung des Rückstandes im Hochvakuum über $CaCl_2$ resultieren farblose Öle.

Löslich in Toluol und $CHCl_3$, dagegen nicht merklich löslich in Diethylether und Ligroin.

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3-oxapentan-1,5-diylester 2a

Aus 2 g (4.94 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 0.524 g (4.94 mmol) 3-oxapentan-1,5-diol.

Ausbeute 1.6 g (85 %)

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_4$ (510.6) Ber. P 12.13 S 25.12

Gef. P 12.21 S 25.60

Säureäquivalentgewicht 502.8 505.1

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 88.9$ (s) (15 % CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.9$ (H_{ortho} , mc), 6.92 (H_{meta} , mc), 4.33 (POCH_2 , mc), 3.79 (OCH_3 , s), 3.66 (POCCH_2 , mc), 3.57 (SH, s) (20 % CDCl_3)

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6,9-trioxaundecan-1,11-diylester 2b

Aus 2 g (4.94 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 0.96 g (4.94 mmol) 3,6,9-trioxaundecan-1,11-diol.

Ausbeute 1.7 g (90 %)

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_4$ (598.7) Ber. P 10.35 S 21.42

Gef. P 10.53 S 21.27

Säureäquivalentgewicht 601.2 600.3

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 88.6$ (s) (15 % CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.9$ (H_{ortho} , mc), 6.91 (H_{meta} , mc), 4.31 (POCH_2 , mc), 3.80 (OCH_3 , s), 3.67 (POCCH_2 , mc), 3.62 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, mc), 2.35 (SH, s) (10 % CDCl_3)

4.2 Salze der Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester

3 - 7

Ammoniumsalze

In Anlehnung an eine Vorschrift nach loc. cit. 56 wird eine Suspension des $(RPS_2)_2$ in 20-fachem Überschuß trockenem Toluol unter Rühren auf 60 °C erwärmt. Dazu gibt man in einem Zuge den bifunktionellen Alkohol und erwärmt weiter, bis eine klare farblose Lösung entstanden ist. Nun läßt man Abkühlen und leitet sodann bei 0 °C vorsichtig trockenes NH_3 -Gas, zur Synthese der Ammoniumsalze 3, bis zur Sättigung ein.

Die Salze 4 werden durch Aufleiten stöchiometrischer NH_3 -Mengen auf die toluolischen Lösungen der Säuren ausgefällt.

Der farblose Feststoff wird abfiltriert, mit 100 ml Toluol und 50 ml Ligroin (30 - 50) gewaschen und über $CaCl_2$ im Vak. getrocknet.

Zur Reinigung löst man in wenig Methanol und fällt mit Diethylether bei 0 °C.

Farblose, feine Kristalle, leicht löslich in H_2O und niederen Alkoholen, dagegen nicht merklich löslich in Toluol und Dichlormethan.

Bariumsalze

Eine methanolische Lösung des Ammoniumsalzes wird mit einer äquimolaren methanolischen $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ -Lösung unter Rühren bei Raumtemperatur versetzt. Innerhalb weniger Minuten

scheiden sich farblose Kristalle ab, die nach dem Filtrieren über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet werden.

Zur Reinigung wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Natrium- bzw. Kaliumsalze

Eine heiße wäßrige Lösung des Bariumsalzes wird mit einer äquimolaren wäßrigen Natrium- bzw. Kaliumsulfatlösung versetzt. Man filtriert vom ausgeschiedenen $BaSO_4$ ab und engt das Filtrat bis zur Trockene ein. Nun wird mit wenig Methanol aufgenommen und mit Diethylether bei $0^\circ C$ gefällt, filtriert und im Vakuum über $CaCl_2$ getrocknet.

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)

0,0'-ethan-1.2-diylesters 3a

5 g (12.36 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 0.77 g (12.42 mmol) Ethan-1.2-diol.

Fp. 186 - 189 °C (Zers.) (Lit. 185 - 187 °C) (56)

Ausbeute 83 % (Lit. 73 %) (56)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.85$ (H_{ortho} , mc), 6.73 (H_{meta} , mc), 5.02 (NH_4 , s), 3.87 (POCH_2 , mc), 3.79 (OCH_3 , s) (ges. CD_3OD)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)

0,0'-propan-1.3-diylesters 3b

20.2 g (49.8 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 3.8 g (49.8 mmol) Propan-1.3-diol.

Fp. 166 - 170 °C (Zers.) Ausbeute 23 g (89 %)

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{N}_2$ (514.6) Ber. P 12.02 S 24.92 N 5.44

Gef. P 12.00 S 24.73 N 5.49

12.13 24.81 5.37

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 104.3$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.88$ (H_{ortho} , mc), 6.79 (H_{meta} , mc), 4.91 (NH_4 , s), 3.91 (POCH_2 , mc), 3.76 (OCH_3 , s), 1.89 (POCCH_2 , mc) (ges. CD_3OD)

EI - MS (70 eV, 100 μA , QT 200 °C, PT 160 °C):

$m/z = 480$ ($[\text{M} - 2 \text{NH}_3]^+$, 4 %)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)

0,0'-butan-1,4-diylesters 3c

5g (12.36 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 1.11 g (12.3 mmol) Butan-1,4-diol.

Fp. 194 - 197 °C (Zers.) (Lit. 188 - 192 °C) (56)

Ausbeute quantitativ

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 105.9$ (s) (ges. CH_3OH)

Ammoniumsalz des Bis(phenyldithiophosphonsäure)0,0'-ethan-

1,2-diylesters 3d

6.5 g (18.87 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2)_2$ und 1.17 g (18.87 mmol) Ethan-1,2-diol.

Fp. 200 - 202 °C (Zers.) Ausbeute 7.2 g (87 %)

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$	(440.6)	Ber. P	14.06	S	29.11	N	6.16
		Gef. P	14.00	S	28.83	N	6.21
			14.02		28.69		6.09

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 107.6$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.12, 7.88, 7.27$ ($\text{H}_{\text{Arom.}}$, mc), 4.94 (NH_4 , s), 3.95 (POCH_2 , mc) (ges. CD_3OD)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 200 °C, PT 145 °C):

m/z = 406 ($[\text{M} - 2\text{NH}_3]^+$, 11 %)

Ammoniumsalz des Bis(phenyldithiophosphonsäure)0,0'-propan-1,3-diylesters 3e

5.62 g (16.32 mmol) $(C_6H_5PS_2)_2$ und 1.24 g (16.32 mmol)

Propan-1,3-diol.

Fp. 199 - 201 °C (Zers.) Ausbeute 6.6 g (89 %)

$C_{15}H_{24}N_2O_2P_2S_4$ (454.6)	Ber.	P	13.63	S	28.22	N	6.16
	Gef.	P	13.59	S	27.84	N	6.21
			13.51		27.72		6.10

^{31}P $\{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 106.2$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_H = 8.12, 7.88, 7.27$ ($H_{Arom.}$, mc), 4.94 (NH_4 , s),
3.95 ($POCH_2$, mc), 1.91 ($POCCH_2$, mc) (ges. CD_3OD)

EI - MS (70 eV, 100 μA , QT 200 °C, PT 150 °C):

m/z = 420 ($[M - 2 NH_3]^+$, 19 %)

Ammoniumsalz des Bis(phenyldithiophosphonsäure)0,0'-butan-1,4-diylesters 3f

6.56 g (19.05 mmol) $(C_6H_5PS_2)_2$ und 1.71 g (18.97 mmol)

Butan-1,4-diol.

Fp. 200 - 202 °C (Zers.) Ausbeute 8.4 g (94 %)

$C_{16}H_{26}N_2O_2P_2S_4$ (468.6)	Ber.	P	13.22	S	27.37	N	5.98
	Gef.	P	13.17	S	27.41	N	5.91
			13.39		27.29		5.83

^{31}P $\{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 105.8$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.12, 7.87, 7.23$ ($\text{H}_{\text{Arom.}}$, mc), 4.67
(NH_4 , s), 3.84 (POCH_2 , mc), 1.69 (POCCH_2 , mc)
(ges. CD_3OD)

EI MS (70 eV, 100 μA , QT 200 $^\circ\text{C}$, PT 160 $^\circ\text{C}$):

$m/z = 434$ ($[\text{M} - 2 \text{NH}_3]^+$, 19 %)

Ammoniumsalz des Bis(methyldithiophosphonsäure)0,0'-ethan-
1,2-diylesters 3g

7.7 g (35 mmol) $(\text{CH}_3\text{PS}_2)_2$ und 2.17 g (35 mmol) Ethan-1,2-
diol.

Fp. 143 - 145 $^\circ\text{C}$ (Zers.) Ausbeute 9.1 g (82 %)

$\text{C}_4\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$ (316.4) Ber. P 19.58 S 40.53 N 8.85

Gef. P 19.78 S 40.21 N 8.80

19.69 40.43 8.77

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 109.4$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 5.07$ (NH_4 , s), 4.21 (POCH_2 , mc), 2.05
(CH_3 , dc, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.0$ Hz) (ges. CD_3OD)

Ammoniumsalz des Bis(methyldithiophosphonsäure)0,0'-pro-
pan-1,3-diylesters 3h

4.85 g (22.0 mmol) $(\text{CH}_3\text{PS}_2)_2$ und 1.68 g (22.1 mmol) Propan-
1,3-diol.

Fp. 150 - 153 $^\circ\text{C}$ (Zers.) Ausbeute 6.5 g (89 %)

$C_5H_{20}N_2P_2S_4$ (330.4) Ber. P 18.75 S 38.81 N 8.48

Gef. P 18.69 S 38.90 N 8.50

18.79 38.77 8.63

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 108.1$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_H = 4.78$ (NH_4 , s), 4.11 ($POCH_2$, mc), 2.0 ($POCCH_2$, mc), 2.06 (PCH_3 , dc, $^2J_{PH} = 13.8$ Hz) (ges. CD_3OD)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)

0,0'-propan-2,3-diylesters 3i

8.45 g (20.9 mmol) $(AnPS_2)_2$ und 1.57 g (20.9 mmol) Propan-1,2-diol.

Fp. 171 - 172 °C (Zers.) Ausbeute 9.4 g (87 %)

$C_{17}H_{28}N_2O_4P_2S_4$ (514.7) Ber. P 12.04 S 24.92 N 5.44

Gef. P 11.93 S 25.27 N 5.33

12.11 24.99 5.40

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 105.8 / 106.9$ (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.85$ (H_{ortho} , mc), 6.68 (H_{meta} , mc), 4.99 (NH_4 , s), 3.75 (OCH_3 , s), 1.16 (CCH_3 , dc, $^3J_{HH} = 6$ Hz) (ges. CD_3OD)

EI - MS (70 eV, 100 μA , QT 230 °C, PT 160 °C):

$m/z = 480$ ($[M - 2 NH_3]^+$, 3 %)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-
butan-2,3-diylesters 3k

10.03 g (24.8 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 2.24 g (24.8 mmol) Butan-
2,3-diol.

Fp. 188 - 189 °C (Zers.) Ausbeute 11.26 g (86 %)

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (528.7)	Ber. P	11.72	S	24.26	N	5.30
	Gef. P	11.62	S	23.82	N	5.19
		11.89		24.09		5.23

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 105.2$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.04$ (H_{ortho} , mc), 6.85 (H_{meta} , mc),
4.77 (NH_4 , s), 3.77 (OCH_3 , s), 1.08 (CH_3C , dc),
 $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.1$ Hz) (ges. CD_3OD)

EI - MS (70 eV, 100 μ A, QT 230 °C, PT 160 °C):

$m/z = 494$ ($[\text{M} - 2 \text{NH}_3]^+$, 2 %)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-
2,3-dimethylbutan-2,3-diylesters 3l

10 g (24.7 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 2.91 g (24.7 mmol) 2,3-Dimethyl-
butan-2,3-diol.

Fp. 125 - 128 °C (Zers.) Ausbeute 11.0 (80 %)

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (556.7)	Ber. P	11.13	S	23.04
	Gef. P	11.21	S	22.61

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 95$ (s) (ges. H_2O)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.86$ (H_{ortho} , mc), 6.7 (H_{meta} , mc), 4.58 (NH_4 , s), 3.7 (OCH_3 , s), 1.63 (CH_3C , s) (ges. D_2O)

Ammoniumsalz des Bis(phenyldithiophosphonsäure)0,0'-2.2-dimethylpropan-1.3-diylesters 3n

5 g (14.52 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2)_2$ und 1.52 g (14.59 mmol) 2.2-dimethylpropan-1.3-diol.

Fp. 200 - 204 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.) Ausbeute 6 g (86 %)

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$ (482.6) Ber. P 12.84 S 26.58

Gef. P 13.15 S 26.39

13.19 26.48

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 105.3$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.0$, 7.81, 7.5 (H_{Aromat} , mc), 4.6 (NH_4 , s), 3.61 (POCH_2 , dc, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz), 0.86 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$, s) (20 % D_2O)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)O,O'-
3-oxapentan-1,5-diylesters 4a

30 g (74 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 7.86 g (74 mmol) 3-oxapentan-1,5-diol.

Fp. 183 - 186 °C (Zers.) Ausbeute 38 g (94 %)

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_4$	(544.6)	Ber. P	11.38	S	23.55	N	5.14
		Gef. P	11.24	S	23.41	N	5.21
			11.30	23.63		5.19	

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 106.7$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.0$ (H_{ortho} , mc), 6.87 (H_{meta} , mc),
4.75 (NH_4 , s), 3.92 (POCH_2 , mc), 3.79 (OCH_3 , s),
3.61 (POCCH_2 , mc) (ges. CD_3OD)

EI - MS (70 eV, 100 μA , QT 260 °C, PT 245 °C):

$m/z = 510$ ($[\text{M} - 2 \text{NH}_3]^+$, 93 %)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)O,O'-
3,6-dioxaoctan-1,8-diylesters 4b

7.54 g (18.64 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 2.8 g (18.64 mmol) 3,6-dioxaoctan-1,8-diol.

Fp. 142 - 146 °C (Zers.) Ausbeute 9 g (82 %)

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{S}_4$	(588.7)	Ber. P	10.52	S	21.79	N	4.76
		Gef. P	10.50	S	21.48	N	4.69
			10.41	21.53		4.72	

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 108.1$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.0$ (H_{ortho} , mc), 6.85 (H_{meta} , mc),
4.74 (NH_4 , s), 3.88 (POCH_2 , mc), 3.54 (POCCH_2 , mc),
3.54 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m), 3.75 (OCH_3 , s) (ges. CD_3OD)

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-
3.6.9-trioxaundecan-1.11-diylesters 4c

20 g (49.4 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 9.5 g (49.5 mmol) 3.6.9-tri-
oxaundecan-1.11-diol.

Fp. 146 - 150 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.) Ausbeute 27.5 g (88 %)

$\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_4$ (632.7) Ber. P 9.79 S 20.27 N 4.43

Gef. P 9.93 S 20.21 N 4.44

9.88 20.17 4.33

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 107.7$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.0$ (H_{ortho} , mc), 6.85 (H_{meta} , mc),
4.71 (NH_4 , s), 3.77 (OCH_3 , s), 3.87 (POCH_2 , mc),
3.63 (POCCH_2 , mc), 3.47 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m) (ges. CD_3OD)

Leitfähigkeit (konzentrationsabhängig) siehe Anhang

Ammoniumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-
3.6.9.12.15-pentaoxaheptadecan-1.17-diylesters 4d

5.63 g (14.17 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ und 4 g (14.18 mmol) 3.6.9.12.15-
pentaoxaheptadecan-1.17-diol.

Fp. 162-164 $^{\circ}\text{C}$ (Zers.) Ausbeute 7 g (69 %)

$C_{26}H_{46}N_2O_9P_2S_4$ (720.9) Ber. P 8.59 S 17.79

Gef. P 8.61 S 17.68

8.68 17.65

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 107.5$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.97$ (H_{ortho} , mc), 6.97 (H_{meta} , mc), 4.65
(NH_4 , s), 3.83 ($POCH_2$, mc), 3.77 (OCH_3 , s), 3.66
($POCCH_2$, mc), 3.55 (OCH_2CH_2O , m) (ges. D_2O)

Leitfähigkeit (konzentrationsabhängig) siehe Anhang

Ammoniumsalz des Bis(phenyldithiophosphonsäure)0,0'-3-oxa-
pentan-1.5-diylesters 4e

10 g (29 mmol) $(C_6H_5PS_2)_2$ und 3.08 g (29 mmol) 3-oxapentan-1.5-diol.

Fp. 177 - 179 °C (Zers.) Ausbeute 13 g (93 %)

$C_{16}H_{26}N_2O_3P_2S_4$ (484.5) Ber. P 12.79 S 26.47 N 5.78

Gef. P 12.61 S 26.40 N 5.85

13.02 26.38 5.89

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 106.2$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_H = 8.17$, 7.94, 7.30 (H_{Aromat} , mc), 4.87
($POCH_2$, mc), 3.60 ($POCCH_2$, mc) (ges. CD_3OD)

Ammoniumsalz des Bis(phenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6-dioxaoctan-1,8-diylesters 4f

5 g (16.26 mmol) $(C_6H_5PS_2)_2$ und 2.44 g (16.26 mmol) 3,6-dioxaoctan-1,8-diol.

Fp. 118 - 122 °C (Zers.) Ausbeute 7 g (81 %)

$C_{18}H_{30}N_2O_4P_2S_4$ (528.7)	Ber. P	11.72	S	24.26	N	5.30
	Gef. P	11.58	S	23.93	N	5.26
		11.47		24.67		5.21

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 108.2$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_H = 8.12, 7.87, 7.27$ (H_{Aromat} , mc), 4.81 (NH_4 , s),
3.89 ($POCH_2$, mc), 3.53 ($POCCH_2$, mc), 3.53
(OCH_2CH_2O , m) (ges. CD_3OD)

Ammoniumsalz des Bis(methyldithiophosphonsäure)0,0'-3-oxapentan-1,5-diylesters 4g

3.1 g (14.1 mmol) $(CH_3PS_2)_2$ und 1.5 g (14.1 mmol) 3-oxapentan-1,5-diol.

Fp. 146 - 150 °C (Zers.) Ausbeute 7.2 g (84 %)

$C_6H_{22}N_2O_3P_2S_4$ (360.4)	Ber. P	17.19	S	35.58	N	7.77
	Gef. P	17.10	S	35.39	N	7.68
		17.29		35.45		7.53

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 110.8$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_H = 4.71$ (NH_4 , s), 4.08 ($POCH_2$, mc), 3.72
($POCCH_2$, mc), 2.01 (PCH_3 , dc, $^2J_{PH} = 14$ Hz)
(ges. CD_3OD)

Ammoniumsalz des Bis(methyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6-dioxaoctan-1,8-diylesters 4h

8.76 g (39.8 mmol) $(\text{CH}_3\text{PS}_2)_2$ und 5.97 g (39.8 mmol) 3,6-dioxaoctan-1,8-diol.

Fp. 152 - 156 °C (Zers.) Ausbeute 11.87 g (81 %)

$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (404.5) Ber. P 15.32 S 31.70 N 6.93

Gef. P 15.43 S 31.62 N 6.99

15.51 31.58 7.08

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 109.4$ (s) (ges. CH_3OH)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 4.68$ (NH_4 , s), 4.1 (POCH_2 , mc), 3.68

(POCCH_2 , mc), 3.63 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m), 2.0 (PCH_3 , dc,

$^2\text{J}_{\text{PH}} = 13.9$ Hz) (ges. CD_3OD)

Bariumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3-oxapentan-1,5-diylesters 5a

2 g (3.67 mmol) 4a und 1.16 g (3.68 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ jeweils in 30 ml Methanol.

Ausbeute 2 g (94 %)

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BaO}_5\text{P}_2\text{S}_4$ (645.9) Ber. P 9.59 S 19.85 Ba 21.26

Gef. P 9.63 S 19.91 Ba 21.16

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 105.8$ (s) (0.1 m DMSO)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.91$ (H_{ortho} , mc), 6.83 (H_{meta} , mc), 3.75

(OCH_3 , s), 3.8 (POCH_2 , mc), 3.47 (POCCH_2 , mc)

(0.1 m DMSO - d_6)

Bariumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-
3,6-dioxaocetan-1,8-diylesters 5b

2 g (3.4 mmol) 4b und 1.07 g (3.4 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
jeweils in 30 ml Methanol.

Ausbeute 2.3 g (98 %)

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{BaO}_6\text{P}_2\text{S}_4$ (690)	Ber. P	8.98	S	18.59	Ba	19.91
	Gef. P	8.77	S	18.61	Ba	19.88

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 105.9$ (s) (0.1 m DMSO)
 $\delta_{\text{P}} = 106.6$ (s) (ges. H_2O)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.82$ (H_{ortho} , mc), 6.78 (H_{meta} , mc), 3.7
(OCH_3 , s), 3.77 (POCH_2 , mc), 3.47 (POCCH_2 , mc),
3.38 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m) (0.1 m DMSO - d_6)

Bariumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-
3,6,9-trioxaundecan-1,11-diylesters 5c

2.1 g (3.32 mmol) 4c und 1.05 g (3.33 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
jeweils in 30 ml Methanol.

Ausbeute 2.3 g (94 %)

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{BaO}_7\text{P}_2\text{S}_4$ (734)	Ber. P	8.44	Gef. P	8.60	8.51
	Ber. S	17.44	Gef. S	17.39	17.31
	Ber. C	36.00	Gef. C	36.14	36.14
	Ber. H	4.12	Gef. H	4.05	4.09

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 105.9$ (s) (0.1 m DMSO)

$\delta_{\text{P}} = 106.6$ (s) (ges. H_2O)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.0$ (H_{ortho} , mc), 7.05 (H_{meta} , mc), 4.01 (POCH_2 , mc), 3.90 (OCH_3 , s), 3.73 (POCCH_2 , mc), 3.64 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m) (ges. H_2O)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.88$ (H_{ortho} , mc), 6.83 (H_{meta} , mc), 3.75 (OCH_3 , s), 3.77 (POCH_2 , mc), 3.5 (POCCH_2 , mc), 3.47 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m, 8H) (10 % DMSO- d_6)

Bariumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-
3,6,9,12-tetraoxatetradecan-1,14-diylesters 5d

10.8 g (26.7 mmol) $(\text{AnPS}_2)_2$ werden nach Vorschrift 4.1 umgesetzt. Nach beendetem Einleiten von Ammoniakgas ist eine pastöse Masse entstanden. Man dekantiert das Lösungsmittel, löst den Rückstand in 50 ml Methanol und versetzt mit einer Lösung von 8.42 g (26.7 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Methanol. Nach wenigen Minuten fallen farblose Nadeln aus.

Ausbeute 20.2 g (97 %)

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{BaO}_8\text{P}_2\text{S}_4$ (778.1) Ber. P 7.96 S 16.49 Ba 17.65

Gef. P 8.04 S 16.39 Ba 17.45

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 105.8$ (s) (0.1 m DMSO)

$\delta_{\text{P}} = 106.8$ (s) (ges. H_2O)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.89$ (H_{ortho} , mc), 6.83 (H_{meta} , mc), 3.75 (OCH_3 , s), 3.77 (POCH_2 , mc), 3.48 (POCCH_2 , mc)

3.5 (OCH₂CH₂O, m, 12H) (10 % DMSO - d₆)

Molmasse 1528 ± 12 (0.00294, 0.0049, 0.0093 mol/kg)

Bariumsalz des Bis(methyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6-dioxaoctan-1,8-diylesters 5e

10 g (24.72 mmol) 4h und 7.8 g (24.72 mmol) Ba(OH)₂ 8H₂O jeweils in 100 ml Methanol.

Ausbeute 12.2 g (98 %)

C ₈ H ₁₈ BaO ₄ P ₂ S ₄	(505.8)	Ber. P	12.25	S	25.36	Ba	27.16
		Gef. P	12.37	S	25.03	Ba	26.94
			12.43		25.21		26.87

³¹P {¹H} - NMR: δ_P = 111.79 (s) (0.1 m DMSO)

¹H - NMR: δ_H = 3.98 (POCH₂, mc), 3.73 (POCCH₂, mc), 3.70 (OCH₂CH₂O, m), 2.05 (PCH₃, dc, ²J_{PH} = 13.6 Hz) (ges. D₂O)

¹H - NMR: δ_H = 3.87 (POCH₂, mc), 3.6 (POCCH₂, mc), 3.57 (OCH₂CH₂O, m, 4H), 1.78 (PCH₃, dc, ²J_{PH} = 13.6 Hz) (10 % DMSO - d₆)

Leitfähigkeit (konzentrationsabhängig) siehe Anhang

Natriumsalz des Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6,9-trioxaundecan-1,11-diylesters 6

3.67 g (5 mmol) 5c in 100 ml H₂O und 0.71 g (5 mmol) Na₂SO₄ in 20 ml H₂O.

Fp. 127 - 128 °C Ausbeute 3.2 g (quantitativ)

$C_{22}H_{30}Na_2O_7P_2S_4$ (642.7) Ber. P 9.64 S 19.96

Gef. P 9.43 S 19.89

9.49 20.08

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 108.2$ (s) (ges. CH_3OH)

$\delta_P = 110.5$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.94$ (H_{ortho} , mc), 6.92 (H_{meta} , mc), 3.88

($POCH_2$, mc), 3.77 (OCH_3 , s), 3.62 ($POCCH_2$, mc)

3.49 (OCH_2CH_2O , m) (ges. D_2O)

Molmasse 1318 $\pm$ 26 (0.031, 0.064, 0.097 mol/kg)

Kaliumsalz des Bis(4-methoxyphenyl)dithiophosphonsäure)0,0'-
3,6,9-trioxaundecan-1,11-diylesters 7

3.67 g (5 mmol) 5c in 100 ml H_2O und 0.85 g (5 mmol) K_2SO_4
in 20 ml H_2O .

Fp. 194 - 195 °C Ausbeute 3.3 g (quantitativ)

$C_{22}H_{30}K_2O_7P_2S_4$ (674.9) Ber. P 9.18 S 19.00

Gef. P 9.22 S 18.81

9.33 18.79

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 106.9$ (s) (ges. H_2O)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.95$ (H_{ortho} , mc), 6.95 (H_{meta} , mc), 3.9

($POCH_2$, mc), 3.77 (OCH_3 , s), 3.6 ($POCCH_2$, mc), 3.5

(OCH_2CH_2O , m) (ges. D_2O)

Leitfähigkeit (konzentrationsabhängig) siehe Anhang

4.3 Bis(organyldithiophosphonsäuremethylester)O,O'-diylester 8

10 mmol des Ammoniumsalzes und 3 ml Methyljodid werden in 100 ml Dioxan gelöst und während ca. 30 Min. auf 40 °C erwärmt.

Das ausgeschiedene NH_4I wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Den Rückstand nimmt man in 50 ml CHCl_3 auf und extrahiert ausgiebig mit H_2O .

Nach dem Abtrennen und Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird erneut filtriert und das Lösungsmittel abgedampft. Den verbleibenden öligen Rückstand nimmt man nunmehr in wenig CHCl_3 auf und reinigt chromatographisch an Kieselgel (CHCl_3).

Nach dem Eindampfen des Eluats bleibt ein farbloses viskoses Öl zurück, das im Falle von 8b innerhalb einer Woche kristallin erstarrt. Die Öle lassen sich nicht unzersetzt destillieren. Sie lösen sich glatt in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Dichlormethan oder Chloroform, sind wenig löslich in Methanol, dagegen nicht merklich löslich in Diethylether und Ligroin.

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäuremethylester)O,O'-ethan-1,2-diylester 8a

5 g (10 mmol) 3a und 3 ml CH_3I .

Ausbeute 4.2 g (85 %)

$C_{18}H_{24}O_4P_2S_4$ (494.6) Ber. P 12.53 S 25.93
 Gef. P 12.30 S 26.27
 12.33 26.21

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 96.7$ (s) (0.01 m $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.87$ (H_{ortho} , mc), 6.95 (H_{meta} , mc), 4.38
 ($POCH_2$, mc, 4H), 3.8 (OCH_3 , s), 2.14 (SCH_3 , dc,
 $^3J_{PH} = 14.9$ Hz) (10 % $CDCl_3$)

Molmasse 500 (0.013 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 200 $^{\circ}C$, PT 85 $^{\circ}C$):

$m/z = 494$ (M^{+} , 12 %)

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäuremethylester)0,0'-
3-oxapentanon-1,5-diylester 8b

5.4 g (10 mmol) 4a und 3 ml CH_3I .

Fp. 57 - 72 $^{\circ}C$ Ausbeute 4.1 g (76 %)

$C_{20}H_{28}O_5P_2S_4$ (538.6) Ber. P 11.50 Gef. P 11.61 11.69
 Ber. S 23.81 Gef. S 23.57 24.13
 Ber. C 44.56 Gef. C 44.26 44.20
 Ber. H 5.24 Gef. H 5.22 5.20

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 96.9$ (s) (10 % $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.87$ (H_{ortho} , mc), 6.95 (H_{meta} , mc), 4.26
 ($POCH_2$, mc, 4H), 3.8 (OCH_3 , s), 3.79 ($POCCH_2$, mc,
 4H), 2.14 (SCH_3 , dc, $^3J_{PH} = 14.9$ Hz) (10 % $CDCl_3$)

Molmasse 548 (0.029 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μ A, QT 200 °C, PT 85 °C):

m/z = 538 (M^{+} , 3 %)

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäuremethylester)0,0'-3,6-dioxaoctan-1,8-diylester 8c

5.89 g (10 mmol) 4b und 3 ml CH_3I .

Ausbeute 4.6 g (79 %)

$C_{22}H_{32}O_6P_2S_4$ (582.7)	Ber. P	10.63	S	22.01
	Gef. P	10.77	S	21.91
		10.73		21.82

^{31}P [^1H] - NMR: $\delta_P = 96.77$ (s) (10 % $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.89$ (H_{ortho} , mc), 6.95 (H_{meta} , mc), 4.26 ($POCH_2$, mc), 3.85 (OCH_3 , s), 3.79 ($POCCH_2$, mc), 3.66 (OCH_2CH_2O , m), 2.16 (SCH_3 , dc, $^3J_{PH} = 14.8$ Hz) (10 % $CDCl_3$)

Molmasse 595 (0.024 mol/kg)

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäuremethylester)0,0'-3,6,9-trioxaundecan-1,11-diylester 8d

6.33 g (10 mmol) 4c und 3 ml CH_3I .

Ausbeute 4.4 g (70 %)

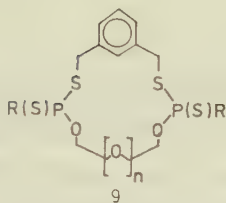
$C_{24}H_{36}O_7P_2S_4$ (626.5)	Ber. P	9.89	S	20.46
	Gef. P	9.73	S	19.30
		9.81		19.53

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 96.85$ (s) (10 % CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.91$ (H_{ortho} , mc), 6.98 (H_{meta} , mc), 4.3
(POCH_2 , 4H, mc), 3.87 (OCH_3 , s), 3.83 (POCCH_2 ,
4H, mc), 3.67 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 8H, s), 2.18 (SCH_3 , dc,
 $^3\text{J}_{\text{PH}} = 14.8$ Hz) (10 % CDCl_3)

Molmasse: 635 (0.0638 mol/kg)

4.4 Makrocyclen des Typs



2.10-Dimethyl-5.7-benzo-1.11.14-trioxa-3.9-dithia-2.10- diphosphacyclohexadecan-2.10-disulfid 9a

3 g (8.32 mmol) 4g und 2.2 g (8.32 mmol) 2.6-Bis(brommethyl)benzol jeweils in 100 ml Methanol gelöst, werden unter VP-Bedingungen ⁽⁸³⁾ während 48 Stunden in 300 ml Methanol eingetropft. Nunmehr dampft man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit 50 ml CHCl_3 auf, filtriert das NH_4Br ab und engt das Filtrat bis zur Trockene ein. Das zurückbleibende blaßgelbe Öl wird in wenig CHCl_3 gelöst und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, CHCl_3).

Nach dem Eindampfen des Eluats bleibt ein farbloses Öl zurück, aus dem sich innerhalb einer Woche farblose Kristalle abscheiden.

Der Kristallbrei wird in 10 ml Methanol aufgenommen und der unlösliche Rückstand abfiltriert.

Farblose Nadeln, löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Ligroin und Diethylether.

Fp. 119 - 138 °C

Ausbeute 2.4 g (67 %)

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}_2\text{S}_4$ (428.5)	Ber. P	14.46	Gef. P	14.61	14.53
	Ber. S	29.93	Gef. S	29.71	29.74
	Ber. C	39.24	Gef. C	38.85	38.62
	Ber. H	5.18	Gef. H	5.24	5.15

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.5$ (H_{Aromat} , m, 1H), 7.17 (H_{Aromat} , m, 3H),
4.07 (PSCH_2 , mc), 4.0 (POCH_2 , mc), 3.67 (POCCH_2 ,
mc, 4H), 2.11 (PCH_3 , dc, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.3$ Hz) (20 % CDCl_3)

Molmasse 438 ± 4 (0.05 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 200 $^\circ\text{C}$, PT 180 $^\circ\text{C}$):

$m/z = 428$ ($\text{M}^{+\bullet}$, 11 %)

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 99.9, 98.6$ (0.1 m CHCl_3)

2.10-Dimethyl-5,7-benzo-1,11,14,17-tetraoxa-3,9-dithia-2,10-
diphosphacyclononodecan-2,10-disulfid 9b

5 g (9.89 mmol) 5e, gelöst in einem Gemisch aus 130 ml DMF und 170 ml Dichlormethan, sowie 2.61 g (9.89 mmol) 2,6-Bis (brommethyl)benzol in 300 ml Dichlormethan werden während ca. 48 Stunden unter VP- Bedingungen ⁽⁸³⁾ in 400 ml siedendes Dichlormethan getropft.

Nach erfolgter Umsetzung filtriert man vom ausgeschiedenen BaBr_2 ab, engt das Filtrat auf 200 ml ein, wäscht zwecks Entfernung noch vorhandenen DMF ausgiebig mit H_2O und trocknet die organische Phase über Na_2SO_4 . Nach dem Filtrieren des Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein klares farbloses Öl zurück, aus dem sich innerhalb einer Stunde farblose Nadeln abzuscheiden beginnen.

Der Kristallbrei wird nunmehr mit kaltem Methanol aufgenommen und der unlösliche Festkörper abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet.

Farblose Nadeln, gut löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, mäßig löslich in Methanol dagegen nicht merklich löslich in Ligroin und Diethylether.

Fp. 135 - 149 °C Ausbeute 4,0 g (86 %)

$C_{16}H_{26}O_4P_2S_4$ (472.6)	Ber. P	13.11	Gef. P	13.09	13.00
	Ber. S	27.14	Gef. S	27.06	27.25
	Ber. C	40.66	Gef. C	40.50	40.31
	Ber. H	5.55	Gef. H	5.63	5.59

^1H - NMR: $\delta_H = 7.47$ (H_{Aromat} , mc, 1H), 7.27 (H_{Aromat} , mc, 3H), 4.11 ($PSCH_2$, mc), 4.0 ($POCH_2$, mc), 3.63 ($POCCH_2$, OCH_2CH_2O , mc, 8H), 2.05 (PCH_3 , dc, $^2J_{PH} = 14$ Hz) (20 % $CDCl_3$)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 180 °C, PT 150 °C):

$m/z = 472$ (M^{+} , 7 %)

Molmasse 482 ± 3 (0.028, 0.041 mol/kg)

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_P = 102.7, 99.7$ (0.1 m $CHCl_3$)

Trennung der Isomeren:

Durch fraktionierte Kristallisation von 9b in Benzol werden die Isomeren 9b' und 9b'' in Form farbloser Kristalle erhalten.

	Ber. P	Gef. P	Ber. S	Gef. S
<u>9b'</u>	13.11	12.97	27.14	27.32
<u>9b''</u>		13.19		27.22

2,10-Dimethyl-5,7-benzo-1,11,14,17-tetraoxa-3,9-dithia-2,10-
diphosphacyclononadecan-2,10-disulfid • LiCl 9b'•LiCl

Eine Lösung von 0,5 g (1,06 mmol) 9b' und 0,045 g (1,06 mmol) LiCl in 10 ml CHCl₃/CH₃OH (1 : 1) wird während ca. 30 Min. auf 50 °C erwärmt. Nun dampft man das Lösungsmittelgemisch ab, suspendiert den verbleibenden Rückstand in 10 ml CH₃OH, filtriert und wäscht mit insgesamt 50 ml Methanol.

Zur Reinigung löst man den Rückstand in Dichlormethan und fällt mit Diethylether bei 0 °C.

Farblose Nadeln, gut löslich in chlorierten Kohlenwasserstoffen, mäßig löslich in Methanol, dagegen unlöslich in Diethylether und Ligroin.

Fp. 153 - 154 °C

Ausbeute 0,51 g (94 %)

C ₁₆ ClH ₂₆ LiO ₄ P ₂ S ₄ (514,8)	Ber. P	12,04	Gef. P	12,20	12,13
	Ber. S	24,87	Gef. S	24,69	24,65
	Ber. C	37,33	Gef. C	37,51	37,36
	Ber. Cl	6,89	Gef. Cl	7,01	6,94
	Ber. H	5,09	Gef. H	5,07	5,02

³¹P {¹H} - NMR: δ_P = 99,9 (s) (0,01 m CHCl₃)

¹H - NMR: δ_H = 7,47 (H_{Aromat}, mc), 7,27 (H_{Aromat}, mc), 4,13 (PSCH₂, mc), 4,15 (POCH₂, mc), 3,66 (POCCH₂, OCH₂CH₂O, mc, 8H), 2,08 (PCH₃, dc, ²J_{PH} = 13,9 Hz) (0,01 m CDCl₃)

Molmasse 524 ± 5 (0,013, 0,032 mol/kg)

Leitfähigkeiten (In Abhängigkeit vom Verhältnis c_{9b'} : c_{LiCl})
siehe Anhang

4.5 Metallkomplexe der Bis(organyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester

4.5.1 Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)O,O'-diylester-nickel (II)-Komplexe 10

4.5.1.1 Synthese in konzentrierter Lösung

Bei Raumtemperatur werden 5 mmol des Komplexbildners in 200 ml H₂O zu 5 mmol des Metallsalzes in 200 ml H₂O getropft. Hierbei fällt der Komplex als Feststoff aus. Er wird abfiltriert und im Vakuum über P₄O₁₀ getrocknet.

Wenn nicht ausdrücklich erwähnt, wurden die Metallkomplexe auf diese Weise dargestellt.

4.5.1.2 Synthese unter Anwendung des Verdünnungsprinzips

Jeweils 5 mmol Komplexbildner und Metallsalz in je 500 ml H₂O gelöst, werden bei Raumtemperatur synchron zu 3 l H₂O unter kräftigem Rühren getropft.

Der ausgefallene Feststoff wird filtriert, ausgiebig mit H₂O gewaschen und über P₄O₁₀ getrocknet.

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)O,O'-3-oxapentan-1.5-diylester-nickel (II) 10b

2.72 g (5 mmol) 4a und 1.19 g (5 mmol) NiCl₂ 6H₂O.

Fp. 96 - 99 °C (Zers.) Ausbeute 2.3 g (81 %)

$C_{18}H_{22}NiO_5P_2S_4$ (567.2) Ber. P 10.92 S 22.61 Ni 10.35
 Gef. P 10.89 S 22.60 Ni 10.48
 10.83 22.47 10.41

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR (konzentrationsabhängig in $CHCl_3$)

δ_P	I / %	$c / 10^{-3} \frac{\text{mol}_{\text{Monomer}}}{\text{kg}_{\text{Solvens}}}$
103.7	7.40	32.38
103.4	10.38	
102.9	82.22	
103.7	17.11	16.00
103.4	21.82	
102.9	61.07	
103.7	26.00	10.39
103.4	30.9	
102.9	43.2	

^1H - NMR: $\delta_H = 7.98$ (H_{ortho} , mc), 6.93 (H_{meta} , mc), 3.78 (OCH_3 , s), 4.47 ($POCH_2$, mc), 3.82 ($POCCH_2$, mc) (0.01 m $CDCl_3$)

Molsuszeptibilität $\chi'_M = -289 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

ber. nach Pascal: $-317.23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Molmasse (konzentrationsabhängig) siehe Anhang

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6-dioxaoctan-1,8-diylester-nickel (II) 10c

2.94 g (5 mmol) 4b und 1.19 g (5 mmol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

Fp. 93 - 96 °C (Zers.) Ausbeute 2.5 g (82%)

$C_{20}H_{26}NiO_6P_2S_4$ (611.3) Ber. P 10.13 Gef. P 9.95 9.90
 Ber. S 20.98 Gef. S 21.03 21.12
 Ber. C 39.30 Gef. C 39.24 39.55
 Ber. H 4.29 Gef. H 4.20 4.19
 Ber. Ni 9.60 Gef. Ni 9.51 9.55

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR (konzentrationsabhängig in $CHCl_3$)

δ_P	I %	$10^{-3} \frac{mol_{Monomer}}{kg_{Solvens}}$	$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{\bar{M}_{Monomer}}$
103.7	64.8	4.13	2.32
103.1	23.6		
102.8	11.6		
103.7	56.9	6.56	2.40
103.1	28.4		
102.8	14.7		
103.7	49.5	10.31	2.51
103.1	30.0		
102.7	20.5		
103.7	43.3	15.58	2.62
103.1	27.8		
102.8	28.9		
103.7	34.7	16.39	2.80
103.1	25.0		
102.8	40.3		

δ_p	I / %	$c / 10^{-3} \frac{\text{mol}_{\text{Monomer}}}{\text{kg}_{\text{Solvens}}}$	$\bar{p} = \frac{\bar{M}}{\bar{M}_{\text{Monomer}}}$
103.7	31.2	22.3	2.88
103.1	23.1		
102.8	45.7		
103.7	29.3	26.44	2.93
103.1	21.7		
102.8	49.0		
103.7	25.6	29.81	3.04
103.1	18.3		
102.8	56.1		
103.7	23.4	33.21	3.10
103.1	16.7		
102.8	59.9		
103.7	21.3	37.65	3.14
103.1	18.0		
102.8	60.7		

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.96$ (H_{ortho} , mc), 6.94 (H_{meta} , mc), 4.40 (POCH_2 , mc), 3.81 (OCH_3 , s), 3.77 (POCCH_2 , mc), 3.62 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m) (0.01 m CDCl_3)

Molmasse (konzentrationsabhängig) siehe Anhang

Molsuszeptibilität $\chi'_{\text{M}} = - 330 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

ber. nach Pascal: $- 345.56 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6,9-trioxa-
undecan-1,11-diylester-nickel (II) 10d

3.16 g (5 mmol) 4c und 1.19 g (5 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ausbeute 2.5 g (76 %) nach Verf. 4.5.1.1

2.2 g (67 %) nach Verf. 4.5.1.2

Fp. 75 - 80 °C (Zers.)

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NiO}_7\text{P}_2\text{S}_4$ (655.4) Ber. P 9.45 S 19.57 Ni 8.96

Gef. P 9.41 S 19.17 Ni 8.85

9.37 19.39 9.13

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR (konzentrationsabhängig in CHCl_3)

δ_{P}	I / %	$c / 10^{-3} \frac{\text{mol}_{\text{Monomer}}}{\text{kg}_{\text{Solvens}}}$
103.1	76.2	6.2
102.9	23.8	
103.1	48.9	15.63
102.9	27.0	
102.7	24.1	

Molmasse (konzentrationsabhängig) siehe Anhang

Molsuszeptibilität $\chi'_{\text{M}} = - 353 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

ber. nach Pascal: $- 373.89 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.97$ (H_{ortho} , mc), 7.0 (H_{meta} , mc), 4.51 (POCH_2 , mc), 3.82 (OCH_3 , s), 3.75 (POCCH_2 , mc), 3.65 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m) (0.01 m CDCl_3)

4.5.2 Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6,9-trioxaundecan-1,11-diylester-zink (II) 12

3.16 g (5 mmol) 4c und 0.68 g (5 mmol) ZnCl_2 .

Fp. 74 - 78 °C (Zers.) Ausbeute 2.3 g (70 %)

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_4\text{Zn}$ (662) Ber. P 9.36 S 19.37

Gef. P 9.43 S 19.31

9.48 19.39

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 104.7$ (0.01 m CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.93$ (H_{ortho} , mc), 6.90 (H_{meta} , mc),
4.25 (POCH_2 , mc), 3.78 (OCH_3 , s), 3.67 (POCCH_2 ,
mc), 3.61 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, m) (ges. CDCl_3)

Molmasse (konzentrationsabhängig) siehe Anhang

Molsuszeptibilität $\chi'_{\text{M}} = -253 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

ber. nach Pascal: $-361.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

4.5.3 Pyridinaddukte der Bis(organyldithiophosphonsäure)
0,0'-diylester-nickel (II)- Komplexe 11

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3-oxapentan-
1,5-diylester-dipyridin-nickel (II) 11a

Zu 1 g (1.76 mmol) 10b gibt man 10 ml Pyridin, wobei zunächst eine grüne Lösung entsteht, aus der sich innerhalb weniger Minuten ein grüner Feststoff abscheidet. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum über P_{40} getrocknet.

Hellgrünes Pulver, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Fp. 190 - 192 °C (Zers.) Ausbeute 1.26 g (99 %)

$C_{28}H_{32}N_2NiO_5P_2S_4$ (725.5) Ber. P 8.54 Ni 8.09 S 17.68

Gef. P 8.63 Ni 8.15 S 17.47

Molsuszeptibilität $\chi_M = 4098 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\mu_{\text{eff}} = 3.10 \text{ B.M. (293.5 K)}$

Bis(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)0,0'-3,6-dioxaoctan-1,8-diylester-dipyridin-nickel (II) 11b

0.5 g (0.818 mmol) 10c wird in 5 ml Pyridin gelöst. Das Lösungsmittel wird nunmehr abgedampft, wobei ein grünes Öl zurückbleibt, aus dem sich innerhalb von Stunden hellgrüne Kristalle abscheiden. Der Kristallbrei wird in 20 ml $CHCl_3$ aufgenommen, filtriert und der unlösliche Rückstand über P_4O_{10} im Vakuum getrocknet.

Hellgrünes Pulver, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Fp. 155 - 158 °C (Zers.) Ausbeute 0.625 g (99 %)

$C_{30}H_{36}N_2NiO_6P_2S_4$ (769.5) Ber. P 8.05 Ni 7.63 S 16.67

Gef. P 8.23 Ni 7.71 S 16.48

Ber. N 3.64 C 46.83 H 4.72

Gef. N 3.65 C 46.58 H 4.73

3.46 46.70 4.74

Molsuszeptibilität $\chi_M = 4242 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\mu_{\text{eff}} = 3.16 \text{ B.M. (293.5 K)}$

4.5.4 Chrom (III) -Komplexe der Bis(organyldithiophosphonsäure)
O,O'-diylester 15

Tris(phenyldithiophosphonsäure)O,O'-ethan-1.2-diylester-
chrom (III) 15b

2 g (4.94 mmol) 13d und 0.73 g (3.3 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 20 ml Mesitylen suspendiert und während ca. 30 Min. zum Rückfluß erwärmt.

Der ausgeschiedene Feststoff wird heiß filtriert, mit heißem CHCl_3 gewaschen und an der Luft getrocknet.

Lilaviolette Pulver, unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Fp. oberhalb 350 °C (Zers.) Ausbeute 1.58 g (73 %)

$\text{C}_{21}\text{CrH}_{21}\text{O}_3\text{P}_3\text{S}_6$ (658.7) Ber. P 14.11 S 29.20 Cr 7.89

Gef. P 14.23 S 29.11 Cr 7.80

14.19 29.43 7.95

Molsuszeptibilität $\chi_M = 6445 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\mu_{\text{eff}} = 3.88 \text{ B.M. (292 K)}$

Tris(4-methoxyphenyldithiophosphonsäure)O,O'-propan-1.3-
diylester-chrom (III) 15a

1 g (2.09 mmol) 13b und 0.31 g (1.39 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 10 ml Mesitylen wie oben beschrieben umgesetzt.

Lilaviolette Pulver, unlöslich in allen gängigen Solvenzien.

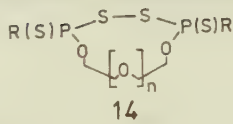
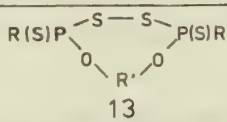
Fp. oberhalb 350 °C (Zers.) Ausbeute 0.92 g (86 %)

$C_{51}Cr_2H_{60}O_{12}P_6S_{12}$ (1539.5)	Ber. P	12.07	Gef. P	12.13	11.99
	Ber. S	24.99	Gef. S	25.18	24.92
	Ber. Cr	6.75	Gef. Cr	6.81	6.83
	Ber. C	39.78	Gef. C	39.66	39.37
	Ber. H	3.93	Gef. H	3.82	3.93

Molsuszeptibilität $\chi_M = 6266 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$\mu_{\text{eff}} = 3.83 \text{ B.M. (292 K)}$

4.6 Cyclische Disulfane des Typs



4.6.1 Synthese durch Oxidation der Ammoniumsalze mit Iod

Zu einer methanolischen Lösung der Ammoniumsalze gibt man tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur eine äquimolare methanolische Iodlösung. Dabei fällt ein gutkristalliner Festkörper aus, der nach dem Filtrieren im Vakuum über CaCl_2 getrocknet wird.

Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt, in Dichlormethan gelöst und mit 20 ml 10%iger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sowie 3 mal mit insgesamt 100 ml H_2O gewaschen.

Die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet, erneut filtriert und das Filtrat bei 0°C mit Methanol versetzt. Der ausgeschiedene Festkörper wird abfiltriert und über CaCl_2 im Vakuum getrocknet.

Farblose Kristalle, gut löslich in CHCl_3 und CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Methanol, dagegen nicht merklich löslich in Ligroin, Diethylether und CS_2 .

Wenn nicht besonders erwähnt, wurden die nachfolgend aufgeführten cyclischen Disulfane nach diesem Verfahren gewonnen.

mit H_2O_2

Zu einer Lösung des Salzes in Methanol wird eine äquimolare

Menge H_2O_2 (30 %ig) ohne zu Rühren in einem Zuge gegeben. Innerhalb weniger Minuten scheiden sich farblose Kristalle ab. Diese werden filtriert und im Vakuum über CaCl_2 getrocknet.

4.6.2 Synthese durch Oxidation der Nickelkomplexe 10 mit Brom

Der Nickelkomplex wird in Dichlormethan gelöst und tropfenweise mit einer äquimolaren Brommenge, ebenfalls in Dichlormethan, versetzt.

Man filtriert vom ausgeschiedenen NiBr_2 , engt das Filtrat bis zur Trockene ein, nimmt mit Dichlormethan auf und fällt mit Methanol bei 0°C .

2,5-Bis(4-methoxyphenyl)1,6,3,4,2,5-dioxadithiadiphospho-
can-2,5-disulfid 13a

5.4 g (10.8 mmol) 3a und 2.74 g (10.8 mmol) Iod, jeweils
in 50 ml Methanol.

Ausbeute 4.36 g (87 %)

2 g (3.8 mmol) 10a in 15 ml CH_2Cl_2 und 0.61 g (3.8 mmol)
Brom in 15 ml CH_2Cl_2 gem. 4.6.2

Ausbeute 1.4 g (79 %) Fp. 170 - 172 °C (Zers.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (464.5) Ber. P 13.34 S 27.61

Gef. P 13.30 S 27.45

13.41 27.49

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 87.1$ (s) (ges. CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.8$ (H_{ortho} , mc), 6.83 (H_{meta} , mc), 5.08,
4.27 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, mc), 3.83 (OCH_3 , s) (ges. CDCl_3)

Molmasse 473 $\pm$ 7 (0.026, 0.042, 0.069 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 100 μA , QT 200 °C, PT 185 °C):

$m/z = 464$ ($\text{M}^{+\bullet}$, 8 %)

2,5-Bis(4-methoxyphenyl)1,6,3,4,2,5-dioxadithiadiphosphonan-
2,5-disulfid 13b

5 g (9.7 mmol) 3b in 20 ml Methanol und 1.1 g (9.7 mmol)
 H_2O_2 (30 %ig).

Fp. 188 - 190 °C (Zers.) Ausbeute 3.5 g (75 %)

$C_{17}H_{20}O_4P_2S_4$ (478.5) Ber. P 12.95 Gef. P 12.86 12.81
 Ber. S 26.81 Gef. S 26.80 26.64
 Ber. C 42.67 Gef. C 42.43
 Ber. H 4.21 Gef. H 4.15

^{31}P $\{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 87.3$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.80$ (H_{ortho} , mc), 6.88 (H_{meta} , mc), 4.62,
 ($POCH_2$, mc), 3.79 (OCH_3 , s), 2.23 ($POCCH_2$, mc)
 (ges. $CDCl_3$)

EI - MS (70 eV, 100 μ A, QT 260 $^{\circ}C$, PT 180 $^{\circ}C$):

$m/z = 478$ (M^{+} , 19 %)

Molmasse 479 $\pm$ 4 (0.021, 0.042, 0.068 mol/kg)

2.5-Bis(4-methoxyphenyl)1.6.3.4.2.5-dioxadithiadiphospecan-
2.5-disulfid 13c

5 g (9.5 mmol) 3c und 2.41 g (9.5 mmol) Iod, jeweils in 45 ml Methanol.

Fp. 138 - 140 $^{\circ}C$ (Zers.) Ausbeute 3.26 g (70 %)

$C_{18}H_{22}O_4P_2S_4$ (492.6) Ber. P 12.58 S 26.04
 Gef. P 12.43 S 25.96
 12.40 25.59

^{31}P $\{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 88.1$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.8$ (H_{ortho} , mc), 6.8 (H_{meta} , mc), 4.6
 ($POCH_2$, mc), 3.9 (OCH_3 , s), 2.08 ($POCCH_2$, mc)
 (ges. $CDCl_3$)

Molmasse 495 ± 3 (0.022, 0.031, 0.064 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 100 μ A, QT 290 °C, PT 195 °C):

m/z = 492 (M^{+} , 6 %)

2.5-Diphenyl-1.6.3.4.2.5-dioxadithiadiphosphocan-2.5-
disulfid 13d

2.12 g (4.81 mmol) 3d und 1.22 g (4.81 mmol) Iod, jeweils
in 20 ml Methanol.

Fp. 167 - 169 °C (Zers.) Ausbeute 1.6 g (82 %)

$C_{14}H_{14}O_2P_2S_4$ (404.5) Ber. P 15.32 Gef. P 15.28 15.40

Ber. S 31.71 Gef. S 31.14 31.39

Ber. C 41.53 Gef. C 41.64 41.74

Ber. H 3.49 Gef. H 3.58 3.60

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 87.2$ (s) (ges. $CHCl_3$)

$\delta_P = 85.3$ (s) (ges. Toluol)

^1H - NMR: $\delta_H = 8.07, 7.83, 7.40$ (H_{Aromat} , mc), 5.17, 4.12
(OCH_2CH_2O , mc) (ges. $CDCl_3$)

Molmasse 400 ± 3 (0.023, 0.048, 0.062 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μ A, QT 200 °C, PT 150 °C):

m/z = 404 (M^{+} , 29 %)

2.5-Diphenyl-1.6.3.4.2.5-dioxadithiadiphosphonan-2.5-
disulfid 13e

2 g (4.4 mmol) 3e in 10 ml Methanol und 0.5 g (4.4 mmol)
 H_2O_2 (30 %ig).

Fp. 188 - 192 °C (Zers.) Ausbeute 1.3 g (71 %)

$C_{15}H_{16}O_2P_2S_4$ (418.5) Ber. P 14.80 S 30.65

Gef. P 14.69 S 30.59

14.71 30.43

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 87.2$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 8.07, 7.81, 7.5$ (H_{Aromat} , mc), 4.56 ($POCH_2$,
mc), 2.24 ($POCCH_2$, mc) (ges. $CDCl_3$)

EI - MS (70 eV, 100 μA , QT 200 °C, PT 175 °C):

$m/z = 418$ (M^{+} , 31 %)

Molmasse 425 ± 10 (0.014, 0.028, 0.05 mol/kg)

2.5-Diphenyl-1.6.3.4.2.5-dioxadithiadiphosphacan-2.5-
disulfid 13f

2 g (4.27 mmol) 3f und 1.08 g (4.27 mmol) Iod, jeweils in
15 ml Methanol.

Fp. 156 - 159 °C (Zers.) Ausbeute 1.33 g (72 %)

$C_{16}H_{18}O_2P_2S_4$ (432.5) Ber. P 14.32 S 29.65

Gef. P 14.21 S 29.62

14.25 29.41

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 87.7$ (s) (ges. CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 8.0, 7.77, 7.5$ (H_{Aromat} , mc), 4.62 (POCH_2 , mc), 2.08 (POCCH_2 , mc) (ges. CDCl_3)

Molmasse 447 ± 3 (0.02, 0.031, 0.064 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 100 μA , QT 200 $^\circ\text{C}$, PT 185 $^\circ\text{C}$):

$m/z = 432$ ($\text{M}^{+\bullet}$, 62 %)

2,5-Dimethyl-1,6,3,4,2,5-dioxadithiadiphosphocan-2,5-
disulfid 13g

2 g (6.32 mmol) 3g und 1.60 g (6.32 mmol) Iod, jeweils in 15 ml Methanol.

Fp. 119 - 121 $^\circ\text{C}$ (Zers.) Ausbeute 1.73 g (98 %)

C	$4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4$	(280.3)	Ber. P	22.10	Gef. P	22.23	22.30
			Ber. S	45.75	Gef. S	45.53	45.61
			Ber. C	17.14	Gef. C	16.90	
			Ber. H	3.60	Gef. H	3.46	

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 97.4$ (s) (ges. CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 4.77, 3.92$ ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, mc), 2.22 (PCH_3 , dc),
 $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14$ Hz) (ges. CDCl_3)

Molmasse 284 ± 5 (0.018, 0.032, 0.058 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 200 $^\circ\text{C}$, PT 50 $^\circ\text{C}$):

$m/z = 280$ ($\text{M}^{+\bullet}$, 85 %)

2,5-Dimethyl-1,6,3,4,2,5-dioxadithiadiphosphan-2,5-
disulfid 13h

2 g (6.1 mmol) 3h in 10 ml Methanol und 0.69 g (6.1 mmol)
 H_2O_2 (30 %ig).

Fp. 158 - 160 °C (Zers.) Ausbeute 1.7 g (95 %)

$C_5H_{12}O_2P_2S_4$ (294.3) Ber. P 21.05 S 43.57

Gef. P 21.20 S 43.19

21.23 43.48

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 97.1$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 4.27$ ($POCH_2$, mc), 2.23 (PCH_3 , dc,
 $^2J_{PH} = 13.8$ Hz), 2.0 ($POCCH_2$, mc) (ges. $CDCl_3$)

Molmasse 296 ± 4 (0.023, 0.042, 0.063 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 200 °C, PT 60 °C):

$m/z = 294$ (M^{+} , 100 %)

8-Methyl-2,5-bis(4-methoxyphenyl) 1,6,3,4,2,5-dioxadithia-
diphosphocan-2,5-disulfid 13i

3 g (5.8 mmol) 3i und 1.44 g (5.8 mmol) Iod, jeweils in
30 ml Methanol.

Fp. 120 - 122 °C (Zers.) Ausbeute 2.14 g (77 %)

$C_{17}H_{20}O_4P_2S_4$ (478.6) Ber. P 12.94 S 26.80

Gef. P 13.11 S 26.79

12.83 26.62

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 85.1 / 86.5$ (ges. CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.87$ (H_{ortho} , mc), 6.89 (H_{meta} , mc), 3.77
 (OCH_3 , s), 1.39 (CH_3 , dc, $^3\text{J} = 5.8$ Hz), 4.0
 (POCH , mc), 5.22 (POCH_2 , mc) (ges. CDCl_3)

Molmasse 482 ± 3 (0.019, 0.032, 0.071 mol/kg)

7,8-Dimethyl-2,5-bis(4-methoxyphenyl) 1,6,3,4,2,5-dioxadithiadiphosphocan-2,5-disulfid .13k

3 g (5.7 mmol) 3k und 1.44 g (5.7 mmol) Iod, jeweils in
 30 ml Methanol.

Fp. $120 - 121$ °C (Zers.) Ausbeute 2.3 g (82 %)

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4$ (492.6)	Ber. P	12.58	Gef. P	12.71	12.73
	Ber. S	26.03	Gef. S	26.03	26.41
	Ber. C	43.89	Gef. C	43.96	
	Ber. H	4.50	Gef. H	4.43	

$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 84.18$ (s) (ges. CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.89$ (H_{ortho} , mc), 6.93 (H_{meta} , mc), 3.79
 (OCH_3 , s), 5.07 (POCH , mc), 1.38 (CH_3 , dc,
 $^3\text{J} = 5.7$ Hz) (ges. CDCl_3)

Molmasse 497 ± 8 (0.024, 0.043, 0.061 mol/kg)

7.7.8.8-Tetramethyl-2,5-bis(4-methoxyphenyl) 1,6,3,4,2,5-dioxadithiadiphosphocan-2,5-disulfid 13 l

1 g (1.8 mmol) 3l und 0.46 g (1.81 mmol) Iod, jeweils in 5 ml Methanol.

Fp. 186 - 188 °C (Zers.) Ausbeute 0.8 g (86 %)

$C_{20}H_{26}O_4P_2S_4$ (520.6)	Ber. P	11.90	Gef. P	11.99	11.73
	Ber. S	24.64	Gef. S	24.60	24.51
	Ber. C	46.14	Gef. C	46.15	
	Ber. H	5.03	Gef. H	5.09	

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 78.4$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.62$ (H_{ortho} , mc), 6.73 (H_{meta} , mc), 3.68 (OCH_3 , s), 2.31 (CH_3 , s, 6H), 1.54 (CH_3 , s, 6H) (ges. $CDCl_3$)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 190 °C, PT 170 °C):

m/z = 520 (M^{+} , 6 %)

Molmasse 532 $\pm$ 12 (0.039, 0.067 mol/kg)

8.8-Dimethyl-2,5-bis(4-methoxyphenyl) 1,6,3,4,2,5-dioxadithiadiphosphonan 13m

1 g (1.94 mmol) 3m und 0.49 g (1.93 mmol) Iod, jeweils in 10 ml Methanol.

Fp. 179 - 181 °C (Zers.) Ausbeute 0.74 g (75 %)

$C_{19}H_{24}O_4P_2S_4$ (506.6) Ber. P 12.23 S 25.32

Gef. P 12.20 S 25.43

12.41 25.49

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 87.6$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 7.85$ (H_{ortho} , mc), 6.93 (H_{meta} , mc), 4.46

(POCH, mc), 3.80 (OCH_3 , s), 3.75 (POCH, mc),

1.17 (CCH_3 , s, 6H) (ges. $CDCl_3$)

EI - MS (70 eV, 60 μ A, QT 200 $^{\circ}C$, PT 170 $^{\circ}C$):

$m/z = 506$ (M^{+} , 40 %)

Molmasse 514 $\pm$ 12 (0.029, 0.044, 0.06 mol/kg)

8,8-Dimethyl-2,5-diphenyl-1,6,3,4,2,5-dioxadithiadiphos-
phonan-2,5-disulfid 13n

2 g (4.14 mmol) 3n und 1.05 g (4.14 mmol) Iod, jeweils
in 20 ml Methanol.

Fp. 218 - 221 $^{\circ}C$ (Zers.) Ausbeute 1.64 g (89 %)

$C_{17}H_{20}O_2P_2S_4$ (446.6) Ber. P 13.87 S 28.72

Gef. P 14.06 S 28.52

13.98 28.47

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 87.4$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 8.08$, 7.82, 7.55 (H_{Aromat} , mc), 4.48 (POCH₂,

mc, 2H), 3.78 (POCH₂, mc, 2H), 1.19 ($C(CH_3)_2$, s)

(20 % $CDCl_3$)

Molmasse 453 $\pm$ 7 (0.021, 0.048 mol/kg)

3,6-Bis(4-methoxyphenyl) 2,7,10-trioxa-4,5-dithia-3,6-di-
phosphacycloundecan-3,6-disulfid 14a

2 g (3.7 mmol) 4a in 20 ml Methanol und 0.93 g (3.7 mmol)
Iod in 30 ml Methanol. Ausbeute 1.59 g (85 %)

2 g (3.5 mmol) 10b in 15 ml CH_2Cl_2 und 0.56 g (3.5 mmol)
Brom in 15 ml CH_2Cl_2 gem. 4.6.2. Ausbeute 1.64 g (91 %)
Fp. 121 - 123 °C (Zers.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_4$ (508.5) Ber. P 12.09 S 25.01

Gef. P 12.12 S 25.12

12.31 25.23

^{31}P { ^1H } - NMR: $\delta_{\text{P}} = 90.1$ (s) (ges. CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.75$ (H_{ortho} , mc), 6.88 (H_{meta} , mc), 4.44
(POCH_2 , mc), 3.79 (OCH_3 , s), 3.93 (POCCH_2 , mc)
(ges. CDCl_3)

Molmasse 522 $\pm$ 13 (0.022, 0.043, 0.068 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 230 °C, PT 195 °C):

m/z = 508 ($\text{M}^{+\bullet}$, 8 %)

3,6-Diphenyl-2,7,10-trioxa-4,5-dithia-3,6-diphosphacyclo-
undecan-3,6-disulfid 14b

5 g (10.3 mmol) 4e und 2.62 g (10.3 mmol) Iod, jeweils in
30 ml Methanol.

Fp. 118 - 120 °C (Zers.) Ausbeute 4 g (87 %)

$C_{16}H_{18}O_3P_2S_4$ (448.4) Ber. P 13.82 S 28.60

Gef. P 13.75 S 28.41

13.70 28.45

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 90.1$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 8.0, 7.71, 7.47$ (H_{Aromat} , mc), 4.52
($POCH_2$, mc), 4.02 ($POCCH_2$, mc) (ges. $CDCl_3$)

Molmasse 451 ± 9 (0.018, 0.032, 0.061 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 100 μA , QT 240 $^{\circ}C$, PT 180 $^{\circ}C$):

$m/z = 448$ (M^{+} , 17 %)

3,6-Dimethyl-2,7,10-trioxa-4,5-dithia-3,6-diphosphacyclo-
undecan-3,6-disulfid 14c

1.28 g (3.55 mmol) 4g in 20 ml Methanol und 0.9 g (3.55 mmol) Iod in 40 ml Methanol.

Fp. 117 - 120 $^{\circ}C$ (Zers.) Ausbeute 0.89 g (75 %)

$C_6H_{14}O_3P_2S_4$ (324.4) Ber. P 19.10 S 39.54

Gef. P 19.21 S 39.33

19.29 39.41

$^{31}P \{^1H\}$ - NMR: $\delta_P = 98.5$ (s) (ges. $CHCl_3$)

^1H - NMR: $\delta_H = 4.2$ ($POCH_2$, mc), 3.80 ($POCCH_2$, mc), 2.24
(PCH_3 , dc, $^2J_{PH} = 13.8$ Hz) (ges. $CDCl_3$)

Molmasse 324 ± 5 (0.024, 0.042, 0.069 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μA , QT 200 $^{\circ}C$, PT 65 $^{\circ}C$):

$m/z = 324$ (M^{+} , 52 %)

3,6-Bis(4-methoxyphenyl) 2,7,10,13,16-pentaoxa-4,5-dithia-
3,6-diphosphacycloheptadecan-3,6-disulfid 14d

5 g (6.81 mmol) 5c werden in 100 ml Methanol bei -30°C suspendiert. Zur Suspension gibt man in einem Zuge eine auf -30°C gekühlte Lösung von 1.73 g (6.81 mmol) Iod in 50 ml Methanol und rührt während ca. 24 Stunden bei dieser Temperatur. Nach Ablauf dieser Zeit hat sich die Reaktionsmischung entfärbt. Man dekantiert nun die Überstehende Lösung, wäscht den farblosen Rückstand 5 mal mit insgesamt 100 ml Methanol (-30°C) und trocknet im Vakuum bei Raumtemperatur über CaCl_2 .

Der Festkörper wird aus Methanol/Toluol (10 : 1) umkristallisiert.

Löslich in Toluol und Chloroform, wenig löslich in Methanol, unlöslich in Diethylether und Ligroin.

Fp. $94 - 108^{\circ}\text{C}$ (Zers.) Ausbeute 3.3 g (81 %)

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_4$ (596.7)	Ber. P	10.38	Gef. P	10.59	10.54
	Ber. S	21.49	Gef. S	21.29	21.20
	Ber. C	44.29	Gef. C	44.26	44.06
	Ber. H	5.07	Gef. H	4.98	4.98

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ - NMR: $\delta_{\text{P}} = 94.6 / 93.4$ (0.05 m CHCl_3)

^1H - NMR: $\delta_{\text{H}} = 7.72$ (H_{ortho} , mc), 6.80 (H_{meta} , mc), 4.47 (POCH_2 , mc), 3.91 (POCCH_2 , mc), 3.77 (OCH_3 , s)
(ges. CDCl_3)

FD - MS (+3/-5 kV, 20 mA, QT 130 °C):

m/z = 596 (M^{+} , 100 %)

Molmasse 602 $\pm$ 13 (0.013, 0.029, 0.051 mol/kg)

4.7 2,4-Bis(4-methoxyphenyl) 1,5,3,2,4-dioxathiadiphosphapan 16

2 g (4.3 mmol) 13a und 1.13 g (4.3 mmol) Triphenylphosphan, gelöst in 20 ml Toluol, werden während ca. 1 Stunde zum Rückfluß erwärmt. Anschließend dampft man das Lösungsmittel im Vakuum ab, wobei ein farbloser Festkörper zurückbleibt.

Dieser wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (CHCl₃/n-Hexan 7:5) gereinigt. Farblose Nadeln, löslich in Chloroform, mäßig löslich in Methanol, dagegen nicht merklich löslich in Diethylether und Ligroin.

Fp. 120 - 132 °C (Zers.) Ausbeute 1.45 g (78 %)

C ₁₆ H ₁₈ O ₄ P ₂ S ₃ (432.4)	Ber. P	14.33	Gef. P	14.40	14.45
	Ber. S	29.66	Gef. S	29.37	29.48
	Ber. C	44.43	Gef. C	44.74	45.00
	Ber. H	4.20	Gef. H	4.24	4.12

³¹P {¹H} - NMR: δ_P = 89 (15 % CHCl₃)

¹H - NMR: δ_H = 8.1 (H_{ortho}, mc), 7.0 (H_{meta}, mc), 5.2, 4.2 (OCH₂CH₂O, mc), 3.8 (OCH₃, s) (ges. CDCl₃)

Molmasse 432 $\pm$ 10 (0.031, 0.067, 0.113 mol/kg)

EI - MS (70 eV, 60 μ A, QT 180 °C, PT 150 °C):

m/z = 432 (M^{+} , 26 %)

5. Anhang (Datensammlung)

5.1 IR - Spektren

2a (KBr): $\tilde{\nu} = 3000m \ 2930s \ 2870s \ 2840m \ 2580-2200m \ 1595s$
 $1570m \ 1500s \ 1475m \ 1460m \ 1440m \ 1410m \ 1350w \ 1305m$
 $1295s \ 1255s \ 1175s \ 1135msh \ 1110s \ 1045ssh \ 1025sb \ 955sb$
 $830s \ 800m \ 765m \ 715w \ 680s \ 635m \ 615s \ 530s \ 510m \ 470w$
 $cm^{-1}.$

2b (KBr): $\tilde{\nu} = 3000m \ 2930s \ 2870s \ 2840m \ 2580-2200m \ 1595s$
 $1570m \ 1500s \ 1480m \ 1460m \ 1440m \ 1410m \ 1350m \ 1305s$
 $1295s \ 1255s \ 1180s \ 1110sb \ 1035sb \ 955sb \ 830s \ 800s \ 770m$
 $715w \ 680s \ 640msh \ 620s \ 530s \ 510m \ 470w \ cm^{-1}.$

3b (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1595s \ 1570m \ 1495s \ 1460m \ 1405s$
 $1300m \ 1290s \ 1255s \ 1175s \ 1100s \ 1085msh \ 1045s \ 1020s$
 $990s \ 945s \ 885w \ 850m \ 830s \ 795s \ 720m \ 710s \ 665s \ 645ssh$
 $620s \ 560m \ 545m \ 520m \ 380w \ cm^{-1}.$

3d (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700sb \ 1440s \ 1405s \ 1305s \ 1245w \ 1100m$
 $1065s \ 1025s \ 1000w \ 935s \ 920s \ 750s \ 725m \ 710s \ 690s$
 $675s \ 660s \ 615m \ 570s \ 495w \ 390w \ cm^{-1}.$

3e (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700sb \ 1470w \ 1440s \ 1420s \ 1405s \ 1390s$
 $1310s \ 1240w \ 1110m \ 1100m \ 1090m \ 1050s \ 995s \ 955s \ 895m$
 $860s \ 800w \ 750m \ 725s \ 710s \ 695s \ 670s \ 660s \ 610m \ 580s$
 $555m \ 520m \ 490w \ 415w \ cm^{-1}.$

3f (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700sb \ 1440s \ 1405sb \ 1310w \ 1100m$
 $1070w \ 1025m \ 980m \ 950s \ 890w \ 860w \ 775m \ 750m \ 710s \ 895s$
 $660s \ 615w \ 575s \ 490w \ 435w \ 410w \ cm^{-1}.$

3g (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1400s \ 1290m \ 1280m \ 1235m \ 1100w$
 $1065s \ 1015s \ 940s \ 920s \ 900s \ 885s \ 770m \ 755m \ 730s \ 705s$
 $645s \ 620s \ 535m \ 515w \ 480w \ 420w \ 370w \ 340w \ 325w \ cm^{-1}.$

3h (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1400s \ 1290m \ 1120w \ 1090w$
 $1040m \ 1005m \ 955m \ 890s \ 750mb \ 715w \ 630sb \ 535w \ 525w$
 $480w \ 420w \ 340w \ 325w \ cm^{-1}.$

3i (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700sb \ 1595s \ 1570m \ 1495s \ 1435m$
 $1405s \ 1305w \ 1295m \ 1245s \ 1180m \ 1105s \ 1055w \ 1020m$
 $995m \ 945s \ 870w \ 830m \ 795s \ 750w \ 715w \ 670s \ 650m \ 625m$
 $600m \ 565s \ 525w \ 405w \ 380w \ cm^{-1}.$

3k (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700sb \ 1595s \ 1570m \ 1495s \ 1440m$
 $1405s \ 1475m \ 1355w \ 1345w \ 1305m \ 1295m \ 1185m \ 1140w$
 $1105s \ 1045w \ 1020m \ 1010s \ 985m \ 955w \ 910s \ 825s \ 800s$
 $730m \ 675s \ 650m \ 635s \ 595m \ 560s \ 520w \ 460w \ 395w \ cm^{-1}.$

3l (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1595s \ 1570m \ 1495s \ 1460m$
 $1440s \ 1395s \ 1375msh \ 1300m \ 1290m \ 1250s \ 1175s \ 1125s$
 $1100s \ 1025m \ 955m \ 925m \ 885sb \ 830m \ 800m \ 715w \ 700m$
 $670s \ 650m \ 620s \ 565wsh \ 555m \ 540msh \ 525w \ 400w \ cm^{-1}.$

3n (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700s \ 1470w \ 1460w \ 1435s \ 1410m \ 1370m$
 $1305w \ 1280w \ 1110m \ 1100m \ 1025s \ 1000s \ 985s \ 950w \ 930w$
 $830m \ 815s \ 780w \ 755m \ 750m \ 710s \ 690s \ 670s \ 645s \ 610m$
 $575s \ 560s \ 500w \ 405w \ cm^{-1}.$

4a (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1595s \ 1570m \ 1500m \ 1490m$
 $1455m \ 1430s \ 1415s \ 1405s \ 1305m \ 1290s \ 1245s \ 1175m$
 $1110s \ 1100s \ 1070m \ 1050s \ 1025s \ 1015s \ 945s \ 935s \ 920m$
 $835s \ 825w \ 800s \ 750m \ 725m \ 715w \ 670s \ 645m \ 625s \ 570s$
 $535w \ 530w \ 515w \ 390w \ cm^{-1}.$

4b (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700sb \ 1600s \ 1575m \ 1500m \ 1460m \ 1410s$
 $1305m \ 1295m \ 1255s \ 1180m \ 1105s \ 1065m \ 1030m \ 950s \ 925m$
 $830m \ 800m \ 740m \ 720w \ 670s \ 650m \ 625m \ 570m \ 525w \ 390w$
 $cm^{-1}.$

4c (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1595s \ 1570m \ 1495s \ 1450s \ 1440s$
 $1415s \ 1400s \ 1365m \ 1345m \ 1300m \ 1290s \ 1250s \ 1175s \ 1105s$
 $1085s \ 1065s \ 1035s \ 945s \ 825s \ 795s \ 770msh \ 750s \ 715m$
 $670s \ 645s \ 625s \ 570s \ 560msh \ 525m \ 515m \ 390m \ 320w \ cm^{-1}.$

4d (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700sb \ 1590s \ 1565m \ 1495m \ 1460m \ 1450m$
 $1430m \ 1405m \ 1355w \ 1350m \ 1300m \ 1290m \ 1250s \ 1185m \ 1135m$
 $1100s \ 1080s \ 1045m \ 1025s \ 950s \ 930s \ 910msh \ 830m \ 800w$
 $750m \ 715w \ 675s \ 645m \ 625s \ 565m \ 555m \ 520m \ 400w \ 385w$
 $250w \ cm^{-1}.$

4e (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1440s \ 1395s \ 1350m \ 1305w \ 1245w$
 $1120m \ 1100s \ 1055s \ 1025m \ 940s \ 905m \ 820w \ 750s \ 710s$
 $690s \ 675s \ 660s \ 610w \ 580s \ 515w \ 480w \ 410w \ cm^{-1}.$

4f (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1470m \ 1445ssh \ 1435s \ 1410s$
 $1360m \ 1305m \ 1290m \ 1250w \ 1235w \ 1120m \ 1100s \ 1165m \ 1150s$
 $1130s \ 1025ssh \ 995w \ 980w \ 945s \ 915s \ 835w \ 830w \ 810w$
 $750s \ 710s \ 690s \ 665s \ 655s \ 610m \ 575s \ 560m \ 500w \ 480w$
 $410m \ 350w \ cm^{-1}.$

4g (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2700sb \ 1465m \ 1440m \ 1420ssh \ 1400s$
 $1355m \ 1295m \ 1290m \ 1240m \ 1120s \ 1095m \ 1075m \ 1050s \ 1025s$
 $950s \ 940s \ 910s \ 890s \ 830w \ 770m \ 765m \ 755s \ 730s \ 640s$
 $625s \ 550m \ 520w \ 490w \ 480w \ 345w \ 250m \ 225m \ cm^{-1}.$

4h (KBr): $\tilde{\nu} = 3300-2600sb \ 1445s \ 1430s \ 1400s \ 1370m \ 1345m$
 $1285m \ 1255m \ 1230w \ 1105s \ 1030s \ 980m \ 915s \ 890s \ 840m$
 $760s \ 725s \ 635s \ 555m \ 520m \ 460w \ 365w \ 345m \ 310w \ cm^{-1}.$

5a (KBr): $\tilde{\nu} = 2960m \ 2935m \ 2870m \ 2830w \ 1600s \ 1570m$
 $1500s \ 1455m \ 1435w \ 1405w \ 1350msh \ 1305m \ 1300m \ 1260s$
 $1180s \ 1140wsh \ 1105s \ 1070m \ 1045s \ 1025m \ 1010m \ 935s$
 $905m \ 830m \ 800m \ 745m \ 715s \ 680s \ 650s \ 625m \ 555s \ 520m$
 $380m \ cm^{-1}.$

5b (KBr): $\tilde{\nu} = 3000w \ 2940m \ 2910m \ 2870m \ 2830m \ 1595s$
 $1570m \ 1495s \ 1460m \ 1450m \ 1405w \ 1350w \ 1305m \ 1290m$
 $1250s \ 1175m \ 1125m \ 1100s \ 1065s \ 1025s \ 950s \ 920s \ 910s$
 $825m \ 810m \ 800m \ 740msh \ 715s \ 675s \ 645s \ 625m \ 605w$
 $560s \ 545m \ 520w \ 390w \ cm^{-1}.$

5c (KBr): $\tilde{\nu} = 2940m \ 2880m \ 2840m \ 1600s \ 1570m \ 1500s$
 $1470mb \ 1440w \ 1405w \ 1355w \ 1350w \ 1305msh \ 1295s \ 1255s$
 $1175m \ 1105s \ 1070m \ 1025s \ 955s \ 925s \ 830m \ 800m \ 745m$
 $720s \ 710s \ 685sb \ 650s \ 625m \ 560s \ 530w \ 380w \ cm^{-1}.$

5d (KBr): $\tilde{\nu} = 2920m \ 2875m \ 2830m \ 1595s \ 1570m \ 1495s$
 $1470m \ 1455m \ 1440m \ 1405w \ 1350w \ 1305m \ 1290m \ 1250s$
 $1180m \ 1100s \ 1075s \ 1020s \ 950s \ 930s \ 920s \ 830m \ 800m$
 $740m \ 720m \ 710m \ 680s \ 670s \ 650m \ 625m \ 560m \ 545w$
 $385w \ cm^{-1}.$

5e (KBr): $\tilde{\nu} = 2960m \ 2930m \ 2920m \ 2870m \ 1460m \ 1440m$
 $1410w \ 1350m \ 1295m \ 1250m \ 1240m \ 1130m \ 1120m \ 1100s$
 $1090m \ 1075m \ 1050s \ 1030s \ 955s \ 950ssh \ 940s \ 920s \ 890s$
 $825w \ 805w \ 750s \ 720s \ 650s \ 645s \ 550w \ 535w \ 515w \ 495w$
 $400w \ 360w \ 345w \ 300w \ cm^{-1}.$

6 (KBr): $\tilde{\nu} = 2930s \ 2870s \ 2830m \ 1590s \ 1565s \ 1490s$
 $1460s \ 1440m \ 1400m \ 1355m \ 1345m \ 1300s \ 1290s \ 1250s$
 $1100sb \ 1025sb \ 935sb \ 830s \ 800s \ 745s \ 720s \ 670s \ 645s$
 $625s \ 560s \ 525m \ 385m \ cm^{-1}.$

7 (KBr): $\tilde{\nu} = 2920m \ 2895m \ 2860m \ 2935m \ 1590s \ 1570m$
 $1495s \ 1465m \ 1400w \ 1370w \ 1360w \ 1350m \ 1305msh \ 1290s$
 $1255s \ 1240s \ 1190m \ 1180m \ 1170m \ 1110s \ 1095s \ 1075m$
 $1045s \ 1035s \ 940s \ 930s \ 915m \ 905w \ 835s \ 800m \ 740s \ 720s$
 $680s \ 670s \ 655s \ 640m \ 625s \ 570s \ 545w \ 520w \ 390w \ cm^{-1}.$

8a (KBr): $\tilde{\nu} = 3065w \quad 3000m \quad 2960m \quad 2930m \quad 2925m \quad 2835m$
 1595s 1565s 1500s 1460s 1440m 1410m 1360w 1305s
 1295s 1260s 1180s 1115s 1060s 1020sb 950s 830s 800s
 790s 760ssh 715m 685s 660w 640ssh 620s 560msh 530s
 520ssh 465w cm^{-1} .

8b (KBr): $\tilde{\nu} = 3000m \quad 2960m \quad 2940m \quad 2900m \quad 2875m \quad 2840m$
 1595s 1565m 1500s 1460m 1455m 1440m 1405m 1350w
 1305s 1295s 1255s 1180s 1135m 1115s 1020sb 950sb
 830m 800s 785m 715w 685s 640ssh 620s 560w 530s
 470w cm^{-1} .

8c (KBr): $\tilde{\nu} = 3010w \quad 2960m \quad 2935m \quad 2930m \quad 2905m \quad 2870m$
 2840m 1600s 1570m 1500s 1465m 1450m 1440m 1410w 1350w
 1310m 1295s 1255s 1175s 1140m 1115s 1025sb 955sb
 830m 800s 785s 710w 690s 640msh 620s 530m 520m 470w
 cm^{-1} .

8d (KBr): $\tilde{\nu} = 3010w \quad 2960m \quad 2940m \quad 2930m \quad 2900m \quad 2870m$
 2840m 1595s 1570m 1500s 1465m 1455m 1440m 1410w 1350w
 1305m 1295s 1255s 1180s 1140m 1115s 1030sb 955sb 830m
 800s 785s 715w 690s 640ssh 625s 530m 520m 470w cm^{-1} .

9a (KBr): $\tilde{\nu} = 3040m \quad 3000m \quad 2980m \quad 2960m \quad 2950m \quad 2935m$
 2910m 2890m 2970m 1600w 1585w 1485m 1465msh 1450m
 1435m 1420m 1365w 1350m 1315w 1290s 1240m 1230m
 1155m 1140m 1125m 1100s 1085m 1060s 1035s 960s 935s
 905s 880s 825m 810m 775s 760msh 745m 710s 660w 625s
 555m 535m 520m 485s 445m 390m 340m cm^{-1} .

9b (KBr): $\tilde{\nu} = 3040m \quad 3000w \quad 2960m \quad 2935m \quad 2900s \quad 2880s$
 1600m 1485m 1465msh 1445msh 1440m 1410m 1400m 1355w
 1345m 1325w 1295m 1280m 1250s 1240m 1230m 1170w
 1155w 1120s 1105s 1085s 1070s 1045s 975s 950s 920m

910s 905s 880s 855m 840m 830m 790m 775s 705s 665m
625s 615ssh 560m 545w 505m 475m 400w 385w 340w cm^{-1} .

10b (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2970m 2940m 2840m 1600s 1570m 1565msh
1505s 1460m 1445m 1410m 1360w 1310s 1300s 1260s
1180s 1140m 1115m 1025sb 955sb 830s 800s 775sb 665s
640m 620s 555s 520m 425wb 350m cm^{-1} .

10c (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940m 2890m 2840m 1600s 1570m 1505s
1460mb 1440m 1410w 1355w 1310m 1300m 1260s 1180m
1145msh 1115s 1025sb 955sb 830m 805m 780m 660m 640m
620m 555m 520w 415wb 350m cm^{-1} .

10d (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940m 2890m 2840m 1600s 1570m 1505s
1460mb 1440m 1410w 1355w 1310m 1300m 1260s 1180m
1145msh 1115s 1025sb 955sb 830m 805m 780mb 660m 640m
620m 555m 520w 415wb 350m cm^{-1} .

11a (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960m 2940m 2880m 2830m 1595s 1570m
1500s 1480m 1455m 1440s 1410m 1350m 1305m 1295s
1255s 1205m 1175m 1130m 1110s 1085m 1065m 1045msh
1035s 1025s 955s 935s 825s 800m 770s 750m 715w 690s
655s 640s 620s 550s 520m 440w 425m 370w cm^{-1} .

11b (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940m 2930m 2880m 2835m 1595s 1570m
1500s 1485m 1460m 1445s 1405w 1350w 1305m 1290s
1255s 1210m 1180m 1150m 1110s 1065m 1040s 1035s
950s 935msh 830m 800s 770m 755m 695s 655s 640s 620s
545m 525m 425w 370w cm^{-1} .

12 (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2940m 2895m 2870m 2835m 1595s 1565m
1500s 1460m 1450m 1440m 1405w 1350w 1305m 1295s
1255s 1180s 1110s 1025s 950s 825m 800m 765m 715w
660s 645s 620s 545m 520m 250m 230s cm^{-1} .

13a (KBr): $\tilde{\nu} = 2970m \ 2950m \ 2930m \ 1595s \ 1570m \ 1500s$
 $1455m \ 1450m \ 1440s \ 1410m \ 1310s \ 1295s \ 1260s \ 1250m$
 $1180s \ 1110s \ 1045s \ 1015s \ 950s \ 920s \ 835m \ 830s \ 800s$
 $790s \ 710w \ 680s \ 630s \ 610s \ 525s \ 500s \ 455m \ 415m \ 370w$
 $350w \ 285w \ cm^{-1}.$

13b (KBr): $\tilde{\nu} = 2960m \ 2890m \ 2840m \ 1595s \ 1570m \ 1500s$
 $1460m \ 1440w \ 1410w \ 1390w \ 1375w \ 1310m \ 1295m \ 1265s$
 $1180m \ 1110s \ 1070s \ 1020s \ 1010m \ 990s \ 975s \ 890w \ 840m$
 $830m \ 800m \ 750s \ 710w \ 680s \ 635w \ 625w \ 610s \ 540w \ 535m$
 $500m \ 465m \ 435w \ 365w \ cm^{-1}.$

13c (KBr): $\tilde{\nu} = 2960m \ 2940m \ 2920m \ 2900m \ 2840m \ 1595s$
 $1570m \ 1500s \ 1460m \ 1445m \ 1420w \ 1410m \ 1395w \ 1310s$
 $1300s \ 1295s \ 1260s \ 1200w \ 1190w \ 1180s \ 1115s \ 1080m$
 $1055m \ 1025s \ 1015s \ 995s \ 960m \ 915m \ 890s \ 825s \ 815m$
 $800m \ 780m \ 765s \ 715w \ 680s \ 630m \ 625m \ 605s \ 525s \ 505s$
 $475m \ 410m \ 370m \ 300w \ cm^{-1}.$

13d (KBr): $\tilde{\nu} = 2950w \ 1590w \ 1575w \ 1485m \ 1470w \ 1450w$
 $1435s \ 1385w \ 1340w \ 1310w \ 1280w \ 1245w \ 1185w \ 1160w$
 $1125m \ 1110s \ 1060s \ 1030s \ 1000m \ 950m \ 930s \ 795s \ 750m$
 $745s \ 725s \ 685s \ 640s \ 610m \ 515s \ 495m \ 475m \ 420w \ 345w$
 $290w \ cm^{-1}.$

13e (KBr): $\tilde{\nu} = 2980m \ 2900m \ 1590m \ 1485m \ 1465m \ 1440s$
 $1425m \ 1390m \ 1375w \ 1340w \ 1310m \ 1280m \ 1235m \ 1230m$
 $1185w \ 1110s \ 1075s \ 1035s \ 1010s \ 990s \ 980s \ 895w \ 845s$
 $755s \ 745s \ 730s \ 720s \ 685s \ 655m \ 640s \ 610m \ 545m \ 505s$
 $470m \ 450m \ 345m \ 325w \ 310 \ cm^{-1}.$

13f (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2960m 2940m 2920m 2900m 1590w 1485w
1470w 1440s 1425m 1390w 1380w 1355w 1340w 1310w
1285w 1240w 1210w 1195w 1185w 1115s 1085m 1060w
1010s 1000s 965m 915m 890m 815w 770s 745s 730s
700w 685s 660m 635s 510s 485m 470m 320m cm^{-1} .

13g (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3000m 2980m 2945m 2920m 2910m 1455m
1445m 1440m 1405m 1295s 1285m 1255w 1245m 1120s
1060s 1035s 945s 925s 905s 885s 875s 785s 760s
730s 610s 495s 445m 395m 315m cm^{-1} .

13h (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010m 2980m 2960m 2910m 1470m 1430w
1400m 1380w 1300m 1290m 1245w 1235w 1110m 1075s
1040m 1005s 980s 920m 905s 880s 875s 830m 790s
735m 635m 610s 530m 485s 470s 405m 350m 330m cm^{-1} .

13i (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3000m 2980m 2940m 2840m 1595s 1565m
1495s 1460w 1440w 1405w 1375w 1360w 1310m 1295m
1180s 1155s 1070m 1030s 970s 925w 905w 825s 800m
775m 715w 695m 685m 635m 615ssh 610s 535m 520m
510m 490w 455w 430w 395w 370w 335w cm^{-1} .

13k (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925m 2815w 1590s 1565m 1500s 1465w
1450m 1440m 1435m 1405m 1375w 1345w 1330w 1305m
1295m 1255s 1180m 1115s 1075m 1040s 1030s 980m 965s
865w 835m 815m 800s 795m 715w 685s 635m 625w 610s
535w 520m 505s 480w 460w 420w 405m 360w 330m cm^{-1} .

13l (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010m 2990m 2950m 2940m 2935m 1595s
1570m 1500s 1470msh 1460m 1450m 1440m 1410m 1400m
1385m 1375w 1305m 1295m 1260s 1180s 1130s 1105s
1025s 1000s 975s 940w 920m 905w 830m 800m 735s
715w 700w 670m 625w 605s 530s 500m 470w 415w 410w
390w cm^{-1} .

13m (KBr): $\tilde{\nu} = 2965s \ 2940m \ 2885m \ 2840m \ 1595s \ 1570m$
 1500s 1460m 1455m 1440m 1410m 1400m 1365w 1310s
 1300s 1260s 1180s 1110s 1055s 1025s 995s 950m 905w
 860m 855s 835m 825s 800s 715w 690s 635m 625m 620m
 610s 540m 525s 505s 500s 465m 450m 425w 390m 365m
 315w cm^{-1} .

13n (KBr): $\tilde{\nu} = 2970m \ 2950m \ 1585w \ 1570w \ 1480m \ 1470m$
 1460m 1440s 1405m 1370m 1335w 1310m 1290m 1240w
 1185w 1165w 1110s 1055s 1035s 1010s 995s 950m 905m
 870msh 855s 840msh 780w 745s 730s 685s 670msh 650s
 610m 540m 510s 490m 480m 470m 440w 400w 335m cm^{-1} .

14a (KBr): $\tilde{\nu} = 2960m \ 2910m \ 2860m \ 2830m \ 1595s \ 1560s$
 1500s 1460w 1450m 1440m 1410w 1310s 1300s 1260s
 1175s 1150m 1110s 1085s 1040s 1020s 960s 940s 900m
 815s 800s 775s 715w 680s 605s 545w 525m 510m 495s
 460m 400w 385w cm^{-1} .

14b (KBr): $\tilde{\nu} = 2950m \ 2920m \ 2905m \ 1585w \ 1480w \ 1445s$
 1440s 1435s 1310w 1305w 1285m 1245w 1240w 1180w
 1140w 1110s 1075m 1040s 1030s 1015s 995m 955s 905m
 850w 820s 785m 770s 750m 740s 725s 690s 680s 635s
 530m 510s 480m 470w 400w 330w 310w cm^{-1} .

14c (KBr): $\tilde{\nu} = 3000m \ 2980m \ 2970m \ 2950m \ 2910m \ 2870m$
 1460m 1450m 1440m 1410m 1400m 1375m 1360w 1320w
 1305m 1290s 1260m 1245m 1145s 1080m 1045sb 1010s
 955sb 915s 895s 885s 875s 810m 790s 785s 765m 755m
 620s 610s 535m 495m 480m 455m 385w 375w 330m 310w
 cm^{-1} .

14d (KBr): $\tilde{\nu} = 2940s \ 2880s \ 2840s \ 1590s \ 1560s \ 1495m$
 $1460s \ 1450s \ 1440s \ 1410m \ 1350m \ 1300s \ 1255s \ 1175s$
 $1110sb \ 1020sb \ 950sb \ 825s \ 800s \ 780s \ 730s \ 715m \ 685s$
 $625m \ 610s \ 520s \ 505ssh \ 460m \ 410w \ cm^{-1}.$

15a (KBr): $\tilde{\nu} = 2950w \ 2940w \ 2920w \ 2835w \ 1595s \ 1565m$
 $1500s \ 1460m \ 1440m \ 1405w \ 1305m \ 1295m \ 1260s \ 1180m$
 $1110s \ 1025s \ 1000m \ 960m \ 825m \ 800m \ 735w \ 660m \ 640m$
 $620m \ 560m \ 545m \ 520w \ 310m \ cm^{-1}.$

15b (KBr): $\tilde{\nu} = 2930w \ 1590w \ 1485w \ 1435s \ 1310w \ 1245w$
 $1185m \ 1145s \ 1110s \ 1080s \ 1065s \ 1025s \ 1000s \ 950s \ 940s$
 $780m \ 740s \ 720s \ 685s \ 640s \ 630ssh \ 610m \ 575m \ 555s$
 $475w \ 445w \ 305m \ cm^{-1}.$

16 (KBr): $\tilde{\nu} = 2960m \ 2935m \ 2830m \ 1595s \ 1565m \ 1500s$
 $1460m \ 1450m \ 1440m \ 1435m \ 1410m \ 1310ssh \ 1305s \ 1295ssh$
 $1270s \ 1260s \ 1240m \ 1180s \ 1110s \ 1060s \ 1030ssh \ 1020s$
 $945m \ 935s \ 910s \ 830m \ 825s \ 810m \ 800s \ 775s \ 755s \ 710w$
 $690s \ 680s \ 640w \ 625m \ 615m \ 600s \ 520msh \ 510s \ 470w$
 $450s \ 425m \ 375w \ 295w \ cm^{-1}.$

5.2 Molmassebestimmungen (konzentrationsabhängig in CHCl_3 ,
 $T = 37^\circ\text{C}$)

	$c/10^{-3} \frac{\text{mol}_{\text{monomer}}}{\text{kg}_{\text{Solvens}}}$	η	$\bar{p} = \frac{\bar{M}}{M_{\text{monomer}}}$
1.1	3.45	1160	2.05
	6.20	1759	3.10
	8.50	2360	4.16
	12.91	2816	4.96
	19.66	3150	5.55
	26.21	3222	5.68
	34.35	3247	5.72
1.2	4.13	1351	2.31
	6.56	1388	2.40
	10.31	1400	2.51
	15.58	1534	2.62
	18.39	1547	2.80
	22.3	1651	2.88
	26.44	1663	2.93
	29.81	2030	3.04
	33.21	2286	3.10
	37.65	2366	3.14
1.3	3.91	958	1.46
	6.23	1062	1.62
	7.47	1127	1.72
	11.88	1389	2.12
	14.64	1435	2.19
	16.93	1500	2.29
	22.19	1534	2.34
	31.80	1711	2.61

	$c/10^{-3} \frac{\text{mol monomer}}{\text{kg Solvens}}$	$\bar{M}$	$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{M_{\text{monomer}}}$
<u>12</u>	6.20	961.3	1.30
	7.43	914.3	1.38
	16.95	1159.5	1.75
	21.53	1212.5	1.83
	20.23	1305.2	1.97
	29.16	1331.7	2.01
	32.51	1404.6	2.12
	40.38	1464.3	2.21
	46.49	1523.9	2.30

5.3 Leitfähigkeitsmessungen (konzentrationsabhängig in H_2O ,
 $T = 25^\circ C$)

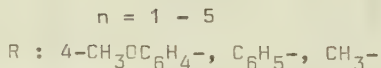
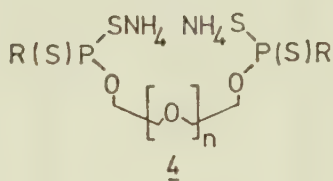
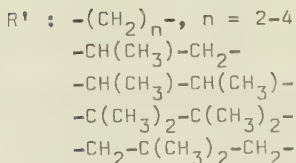
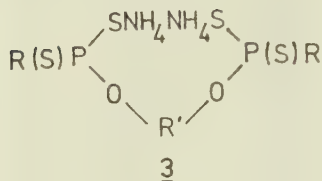
	$c/10^{-3} \text{ mol/l}$	$\kappa/10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
<u>4c</u>	1.47	0.31	210.8
	3.24	0.68	210.4
	5.39	1.08	200.4
	7.96	1.55	194.6
	11.61	2.16	186
	14.40	2.63	182.6
<u>4d</u>	1.52	0.36	240.0
	1.96	0.47	239.4
	2.31	0.55	237.8
	3.16	0.74	233.2
	4.39	0.97	221.4
	6.97	1.52	218.0
	10.92	2.25	206.0

	$c / 10^{-3} \text{ mol/l}$	$\alpha / 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	$\Lambda / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
<u>5e</u>	1.50	2.28	185.2
	2.81	2.51	175.4
	5.26	2.99	169.2
	8.30	1.33	160.4
	10.22	1.67	155.2
	13.03	1.97	151.2
<u>7</u>	5.11	1.08	210.6
	6.07	1.27	209.6
	8.03	1.65	205.2
	9.22	1.99	201.4
	12.42	2.48	199.4
	15.79	3.44	193.6
<u>5c</u>	2.10	0.41	195.2
	7.72	1.41	182.2
	16.80	2.88	171.6
	23.01	3.70	160.9
<u>6</u>	1.68	0.287	170.8
	2.30	0.385	167
	3.67	0.595	162
	8.46	1.255	148.4
	18.23	2.37	130

	$c_{\text{LiCl}} / 10^{-3} \text{ mol/l}$	$c_{\text{9b}^+} / 10^{-3} \text{ mol/l}$	$\frac{c_{\text{9b}^+}}{c_{\text{LiCl}}}$	$\alpha / 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$
<u>9b⁺·LiCl</u>	9.9	0	0	71
	9.9	0.948	0.096	82
	9.9	1.99	0.20	86
	9.9	2.78	0.28	89
	9.9	8.48	0.86	102
	9.9	13.5	1.36	103
	9.9	19.8	2.0	104

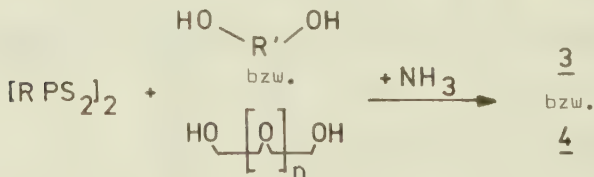
IV Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Ammoniumsalze des
Typs



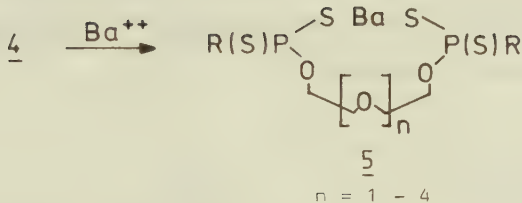
hergestellt, die als Ausgangsverbindungen zur Synthese offenkettiger und cyclischer phosphororganischer Komplexbildner dienen.

Man erhält sie durch nucleophile Spaltung von Perthiophosphonsäureanhydriden mit bifunktionellen Alkoholen in Gegenwart von gasförmigem NH_3 gem.

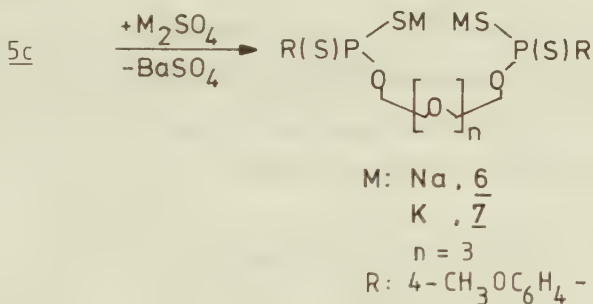


in nahezu quantitativer Ausbeute.

Die Ammoniumsalze 4 lassen sich sehr einfach in die Bariumsalze 5 überführen,



aus denen, wie am Beispiel von 5c gezeigt, mit Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 in glatter Reaktion die wohldefinierten Salze 6 und 7 entstehen.

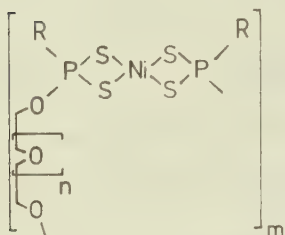


Die Verbindungen 3 - 7 erweisen sich in H_2O oder Methanol als starke Elektrolyte.

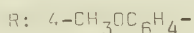
Das Ba-Salz 5c ($n=3$, $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ -) und das Na-Salz 6 lösen sich darüber hinaus auch in CHCl_3 oder CH_2Cl_2 , in denen sie nicht dissoziiert und dampfdruckosmometrischen Molmassebestimmungen zufolge dimerisiert sind. Dieser Befund wird mit einer Koordinierung der Ba^{++} - bzw. Na^+ - Ionen durch die O-Atome der Brückensubstituenten in Zusammenhang gebracht.

Das Komplexierungsvermögen der Ammoniumsalze vom Typ 4 gegenüber Ni^{++} -Ionen wurde untersucht. Hierbei wurden die Ni-

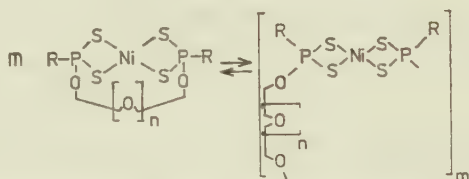
Komplexe 10a - d erhalten, die lediglich den planaren NiS_4 -Chromophor enthalten. O-Donatorfunktionen sind an der Komplexbildung nicht beteiligt.



<u>10</u>	a	b	c	d
n	0	1	2	3

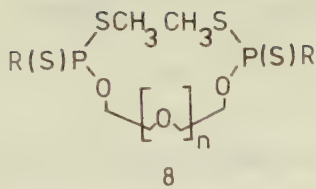


In Lösung sind sie konzentrationsabhängig assoziiert, wobei im Falle der Verbindungen 10a, 10b und 10d ein Gleichgewicht zwischen Monomeren und Oligomeren gem.



vorliegt, während 10c ($n = 2$) selbst in verdünnter Lösung nicht monomer sondern dimer ist. Das Dimere 10c setzt sich bei höheren Konzentrationen kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen zufolge mit den Tri- und Tetrameren ins Gleichgewicht.

Mit Methyljodid bilden 4 oder 5 die Ester 8.

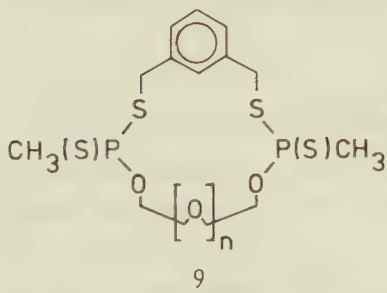


<u>8</u>	b	c	d
n	1	2	3



HgCl₂ löst sich in Gegenwart von 8 (n = 1-3) sehr leicht in Chlorkohlenwasserstoffen unter Bildung von 1:1- Addukten, so daß die Ester 8 in dieser Hinsicht den "Glymen" ähneln.

Die Umsetzung des Ammonium- 4g (n = 1) bzw. Bariumsalzes 5e (n = 2) mit 2.6-Bis(brommethyl)benzol gibt die makrocyclischen Ester 9,



<u>9</u>	a	b
n	1	2

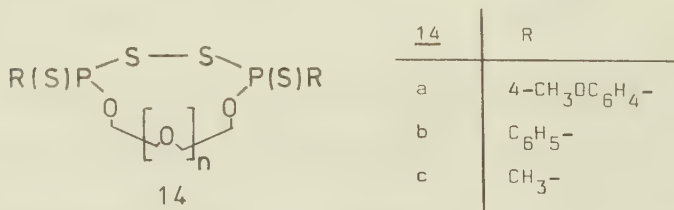
die bei der Synthese erwartungsgemäß als Gemisch von meso- und rac- Form anfallen. Bei 9b gelang die Trennung der Diastereomeren, wobei bemerkenswerterweise lediglich die höher schmelzende Form ein kristallines 1:1- Addukt mit LiCl ergab.

Oxidation der Ammoniumsalze 3 mit verschiedenen Oxidationsmitteln führt auch ohne Anwendung des Verdünnungsprinzips gem.

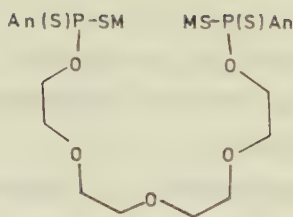


in hohen Ausbeuten unter intramolekularer Reaktion zu cyclischen Disulfanen 13. Obwohl auch in diesen Verbindungen zwei chirale P-Atome vorliegen, tritt in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren statt der erwarteten zwei Resonanzen nur ein einziges Singulett auf. Die gut kristallisierenden Verbindungen besitzen darüber hinaus scharfe Schmelzpunkte. Beide Befunde lassen den Schluß zu, daß die Cyclisierung stereospezifisch abläuft. Die Analyse der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektren zeigt, daß 13d ($\text{R}' = -(\text{CH}_2)_2-$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$) und 13n ($\text{R}' = -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$) in der rac-Form, als Enantiomerengemisch also, vorliegt.

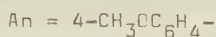
Analoge Umsetzungen der Ammoniumsalze 4 führen nur bei $n=1$ zu intramolekularem Ringschluß und damit zu cyclischen Verbindungen des Typs 14a - c



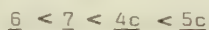
Bei den Ringschlußreaktionen der übrigen Verbindungen 4 ($n > 1$) entstehen neben Monomeren auch beträchtliche Mengen Oligomerer. Am Beispiel der Salze



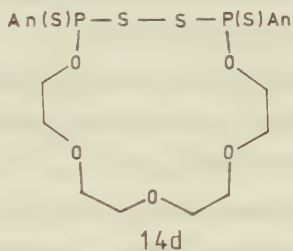
	M
<u>4c</u>	NH ₄
<u>5c</u>	Ba/2
<u>6</u>	Na
<u>7</u>	K



konnte gezeigt werden, daß der intramolekulare Ringschluß bei der Oxidation in der Salzreihe



zunehmend begünstigt wird, so daß bei der Oxidation des Bariumsalses 5c mit Iod der Makrocyclus 14d mit 81% Ausbeute entsteht.



Dieser Befund wird auf einen "Template-Effekt" des Ba⁺⁺-Ions zurückgeführt.

Die cyclischen Disulfane 13 lassen sich mit nucleophilen Agenzien wie z.B. Triphenylphosphan in die cyclischen Monosulfane überführen. Aus 13a wurde so Bis(4-methoxyphenyl)1.5.3.2.4-dioxathiadiphosphhepan-2.4-disulfid 16 gewonnen.



V. Literaturverzeichnis

- (1) C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495 (1967)
- (2) G.W. Gokel, S.H. Korzeniowski, Macrocyclic Polyether Syntheses, Springer Verlag 1980
- (3) M. Hiraoko, Studies in Organic Chemistry 12, Crown Compounds, their Characteristics and Applications, Elsevier Scientific Publishing Company 1982
- (4) G.A. Nelson, Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York u. London 1979
- (5) J. Riker - Napier und D.W. Meek, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 442
- (6) E.P. Kyba, C.W. Hudson, M.J. McPhaul und A.M. John, J. Am. Chem. Soc. 99, 8053 (1977)
- (7) E.P. Kyba, R.E. Davis, C.W. Hudson, A.M. John, S.B. Brown, M.J. McPhaul, L.K. Liu und A.C. Glover, J. Am. Chem. Soc. 103, 3868 (1981)
- (8) E.P. Kyba und S.B. Brown, Inorg. Chem. 19, 2159 (1980)
- (9) E.P. Kyba, A.M. John, S.B. Brown, C.W. Hudson, M.J. McPhaul, A. Harding, K. Larsen, S. Niedzwiecki und R.E. Davis, J. Am. Chem. Soc. 102, 139 (1980)
- (10) E.P. Kyba und S.S. Chou, J. Am. Chem. Soc. 102, 7012 (1980)
- (11) R.E. Davis, E.P. Kyba, A.M. John und J.M. Yeb, Inorg. Chem. 19, 2540 (1980)
- (12) E.P. Kyba und S.S. Chou, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 449
- (13) E.P. Kyba und S.S. Chou, J. Org. Chem. 46, 860 (1981)
- (14) M. Ciampolini, N. Nardi, P. Dapporto, F. Zanobini und P. Innocenti, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 5, 995 (1984)

- (15) T.A. Del Donno und W. Rosen, J. Am. Chem. Soc. 23, 8051 (1977)
- (16) D.E. Fenton, D.H. Cook, I.W. Nowell und P.E. Walker, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1977, 623
- (17) J. de O. Chabral, M.F. Chabral, M.G.B. Drew, S.M. Nelson und A. Rodges, Inorg. Chim. Acta 25, L 77 (1977)
- (18) L.G. Scanlon, Y. Tsao, S.C. Cummings, K. Toman und D.W. Meek, J. Am. Chem. Soc. 102, 6849 (1980)
- (19) M. Ciampolini, P. Dapporto, N. Nardi und F. Zanobini, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 4, 177 (1980)
- (20) M. Ciampolini, P. Dapporto, N. Nardi und F. Zanobini, Inorg. Chim. Acta 45, L 239 (1980)
- (21) P. Dapporto, M. Ciampolini, N. Nardi und F. Zanobini, Inorg. Chim. Acta 76, L 153 (1983)
- (22) M. Ciampolini, N. Nardi, F. Zanobini, R. Cini und P.L. Orioli, Inorg. Chim. Acta 76, L 17 (1983)
- (23) M. Ciampolini, N. Nardi, P. Dapporto, P. Innocenti und F. Zanobini, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 4, 575 (1984)
- (24) A. van Zon, G. J. Torny und J.H.G. Frijs, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 102, 326 (1983)
- (25) J. Powell, K.S. Ng, W.W. Ng und C. Nyburg, J. Organomet. Chem. 243, C₁ - C₄ (1983)
- (26) J.P. Albrand, J.P. Dustasta und J.B. Robert, J. Am. Chem. Soc. 96, 4584 (1974)
- (27) J.P. Dutasta, A.C. Guimaraes, J. Martin und J.B. Robert, Tetrahedron Letters 18, 1519 (1975)

- (28) J.P. Dutasta, A.C. Guimaraes und J.B. Robert,
Tetrahedron Letters 9, 801 (1977)
- (29) J.P. Dutasta, J. Martin und J.B. Robert, J. Org.
Chem. 42, 1662 (1977)
- (30) J.P. Dutasta und J.B. Robert, J. Am. Chem. Soc. 100,
1925 (1978)
- (31) J.P. Dutasta, A. Grand, A.C. Guimaraes und J.B.
Robert, Tetrahedron 35, 197 (1979)
- (32) J.P. Dutasta, J. Martin und J.B. Robert,
Heterocycles 10, 163 (1980)
- (33) J.P. Dutasta, K. Jurkschat und J.B. Robert, Tetra-
hedron Letters 22, 2549 (1981)
- (34) J. Martin und J.B. Robert, Nouv. J. Chim. 4, 515 (1980)
- (35) J. Granjean, P. Laszlo, J.P. Picavet und H. Sliva,
Tetrahedron Lett. 1978, 1861
- (36) L.J. Kaplan, G.R. Weisman und D.J. Cram, J. Org.
Chem. 44, 2226 (1979)
- (37) K.B. Yatsimirskii, L.I. Budarin, A.S. Shtepanek, A.I.
Teiyatnik und V.A. Smirnov, Theor. Eksp. Khim. 12,
421 (1976)
- (38) K.B. Yatsimirskii, E.J. Sinyavskaya und T.N. Kudrya,
Dokl. Akad. Nauk SSSR 240, 100 (1978)
- (39) K.B. Yatsimirskii, V.A. Bidzilya, L.P. Golovkova und
A.S. Shtepanek, Dokl. Akad. Nauk SSSR 244, 1142 (1979)
- (40) A.V. Kirsanov, T.N. Kudrya, L.V. Balina und A.S.
Shtepanek, Dokl. Akad. Nauk SSSR 247, 613 (1979)
- (41) A.V. Kirsanov, T.N. Kudrya und A.S. Shtepanek, Zh.
Obshch. Khim. 50, 2452 (1980)

- (42) K.B. Yatsimirskii, E.N. Korol', V.G. Golovaty, T.N. Kudrya und G.G. Talanova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 244, 89 (1979)
- (43) T.N. Kudrya, A.A. Chaikovskaya, Z.Z. Rozhkova und A.M. Pinchuk, Zh. Obshch. Khim. 52, 1092 (1982)
- (44) A.M. Pinchuk, Zh. Obshch. Khim. 52, 1081 (1982)
- (45) K.B. Yatsimirskii, M.I. Kabachnik, E.I. Sinyavskaya, T.Y. Medved', Yu. M. Polikarpov und G.V. Bodrin, Russ. J. Inorg. Chem. 25, 992 (1980)
- (46) G.V. Bodrin, Yu.M. Polikarpov, T.Y. Medved' und M.I. Kabachnik, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 8, 1930 (1978)
- (47) L. Horner, H. Kunz und P. Walach, Phosphorus 6, 63 (1975)
- (48) V.A. Zasorina, A.S. Shtepanek und A.M. Pinchuk, Zh. Obshch. Khim. 52, 1081 (1982)
- (49) A.M. Pinchuk, V.A. Zasorina, A.S. Shtepanek, Z.Z. Rozhkova, A.F. Solotnov und A.O. Raevskii, Zh. Obshch. Khim. 53, 2012 (1983)
- (50) V.G. Golovaty und E.N. Korol, Theor. Eksp. Khim. 17, 849 (1981)
- (51) K. Diemert, P. Haas und W. Kuchen, Z. Anorg. Allg. Chem. 492, 148 (1982)
- (52) J.M. Georges, J.M. Martin, T. Mathia, P. Kapsa, G. Melle und H. Montes, Wear 53, 9 (1979)
- (53) K.N. Kulieva, N.D. Ismailova, V.S. Smolenkova, Prisadki Smaz. Maslam 7, 123 (1981)

- (54) P.E. Newallis und J.P. Chupp, U.S. Patent 3,095,440 (1963), C.A. 60, 554 (1964)
- (55) J.P. Chupp und P.E. Newallis, J. Org. Chem. 27, 3832 (1962)
- (56) K. Diemert, Dissertation, Universität Düsseldorf 1972
- (57) O.N. Grishina, L.M. Kosova, I.P. Lipatova und R.R. Shagidullin, Zh. Obshch. Khim. 40, 66 (1970)
- (58) O.N. Grishina und N.A. Andreev, Zh. Obshch. Khim. 45, 2093 (1975)
- (59) V.V. Ovchinnikov, A.R. Garifzyanov, R.A. Cherkasov und V.F. Toropova, Zh. Obshch. Khim. 50, 67 (1980)
- (60) M. de Sousa Healy und A.J. Rest, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 21, 1 (1978)
- (61) Hellwinkel, Die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1974
- (62) E. Fluck und H. Binder, Z. Anorg. Allgem. Chem. 354, 113 (1967)
- (63) A. Schmidtpeter und N. Schindler, Angew. Chem. 80, 1030 (1968)
- (64) L. Maier, Top. Phosphorus Chem. 10, 126 (1980) und dort zitierte Literatur
- (65) H. Mildemberger, G. Staehler und L. Emmel, Ger. Offen. 2,254,042 (1974)
- (66) A.T. Zaslona, C.D. Hall, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1981, 3059
- (67) D.R. Lorenz, D.K. Johnson, H.J. Stoklosa und J.R. Wasson, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1184 (1974)

- (68) V.F. Toropova, R.A. Cherkasov, N.J. Savel'eva, N.V. Slyusar und A.N. Pudovik, Zh. Obshch. Khim. 42, 1485 (1972)
- (69) O.N. Grishina, J.P. Lipatova, J.A. Elvimova, M.J. Potekhina, Neftekhimiya 14, 147 (1974)
- (70) N.K. Shakirova, N.A. Ulakhovich, G.K. Budnikov, G.A. Kutyrej und R.A. Cherkasov, Zh. Obshch. Khim. 49, 302 (1979)
- (71) P.M. Solozhenkin, S.V. Usova, O.N. Grishina, Zh. Neorg. Khim. 1975, 2737
- (72) N.A. Andreev, O.N. Grishina, Zh. Obshch. Khim. 52, 1785 (1982)
- (73) K. Szabo, U.S. 3,919,359 (1975)
K. Szabo, U.S. 3,733,379 (1973)
- (74) C.D. Hall, R. Ardrey, R. Dyer und P.G. Legras, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 10, 1232 (1977)
- (75) O.N. Grishina und J.A. Elfimova, Zh. Obshch. Khim. 40, 579 (1970)
- (76) P. Fay und H.P. Lankelma, Am. Soc. 74, 4933 (1952)
- (77) R.G. Pearson, J. Chem. Educ. 45, 551 und 643 (1968)
- (78) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963),
Science 151, 172 (1966)
- (79) H. Werner, Chemie in unserer Zeit 1, 135 (1967)
- (80) J.O. Edwards und R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 84, 16 (1962)
- (81) I.J. Heilweil, Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Preprints 10, 19 (1965)

- (82) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62. Edition, 1981 - 1982
- (83) F. Vögtle, Chem. Ztg. 96, 396 (1972)
- (84) K.H. Worms und M. Schmidt-Dunker in G.M. Kosolapoff und L. Maier, Organic Phosphorus Compounds, Vol. 7, S. 1, Wiley-Interscience, New York 1976
- (85) Ping-Fang Hu, Shou-Chang Li und Wang-Yi Cheng, Acta Chim. Sin. 22, 49 (1956) C.A. 52, 6156f (1958)
- (86) A. Rudel und J.M. Boyle, U.S. 2, 523, 146 (1950) C.A. 45, 1157 (1951)
- (87) R.J.W. Cremllyn und N.A. Olson, J. Chem. Soc. C, 1969, 2305, C.A. 72, 3631 d (1970)
- (88) H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973
- (89) L.R. Nylander und S.F. Pavkovic, Inorg. Chem. 9, 1959 (1970)
- (90) A. Grün und E. Boedecker, Ber. 43, 1051 (1910)
- (91) R.J.H. Clark und A.J. McAlees, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 640
- (92) G.W. Fowles, R.A. Rice und R.A. Walton, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3119 (1969)
- (93) P.G. Delduca, A.M.Y. Jaber, G.J. Moody und D.R. Thomas, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 187 (1978)
- (94) P. Haas, Dissertation, Universität Düsseldorf 1975
- (95) G.Maki, J. Chem. Physics 28, 651 (1958)
- (96) G. Maki, J. Chem. Physics 29, 162 (1958)

- (97) L. Sacconi in Transition Metal Chemistry, Vol. 4,
M. Dekker, Inc. New York 1968
- (98) W. Kuchen und H. Hertel, Chem. Ber. 101, 1991 (1968)
- (99) W. Kuchen, J. Metten und A. Judat, Chem. Ber. 97,
2306 (1964)
- (100) W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. 81, 127 (1969)
- (101) J.R. Wasson, G.M. Woltermann, H.J. Stoklosa, Fort-
schr. Chem. Forsch. 35, 65 (1973)
- (102) S.P. Bone, D.B. Sowerby, R. Constantinescu und I.
Haiduc, J. Chem. Research (S), 1979, 69
- (103) M. Calligaris, G. Nardi und A. Ripamonti, J. Chem.
Soc. A 1970, 714
- (104) M. Calligaris, G. Nardin und A. Ripamonti, Chem.
Comm. 1968, 1014
- (105) V.V. Ovchinnikov, A.R. Garifzyanov, V.F. Toropova
und R.A. Cherkasov, Zh. Obshch. Khim. 52, 1323 (1982)
- (106) O.N. Grishina, N.A. Andreev und E.I. Babkina, Zh.
Obshch. Khim. 48, 1321 (1978)
- (107) N.K. Shakirova, N.A. Ulakhovich, G.K. Budnikov, G.A.
Kutyrev und R.A. Cherkasov, Zh. Obshch. Khim. 49,
302 (1979)
- (108) S. Görtzgen, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1983
- (109) H. Schepanski, Dissertation, Universität Düsseldorf,
1983
- (110) K. Diemert, P. Haas und W. Kuchen, Z. Anorg. Allg.
Chem. 480, 65 (1981)
- (111) L. Cambi und L. Szegö, Ber. 64, 2549 (1931)
- (112) L. Malatesta und R. Pizzotti, Chimica e Ind. 27,
6 (1945)

- (113) J. Michalski, M. Potrzebowski und A. Luposinski,
Angew. Chem. 94, 134 (1982)
- (114) W. Ludwig und H.P. Schröder, Z. Anorg. Allg. Chem.
357, 74 (1968)
- (115) A.E. Lippmann, J. Org. Chem. 31, 471 u. 779 (1966)
- (116) J. Mathow, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf
1980
- (117) S.F.A. Kettle, Koordinationsverbindungen, Verlag
Chemie, Weinheim 1972
- (118) G. Staehler, Ger. Offen. 2,920,172 (1980)
C.A. 94, P 192457 q
- (119) R.N. Mukherjee, V.V. Krishna Rao und J. Gupta,
Indian J. Chem. 4, 209 (1966)
- (120) T.A. Mastryukova, A.E. Shipov und M.I. Kabachnik,
Zh. Obshch. Khim. 31, 507 (1960)
- (121) W. Kuchen und A. Rohrbeck, Chem. Ber. 105, 132 (1972)
- (122) J.R. Wasson, S.J. Wasson und G.M. Woltermann, Inorg.
Chem. 9, 1576 (1970)
- (123) R.G. Cavell, W. Byers und E.D. Day, Inorg. Chem. 10,
2710 (1971)
- (124) N.N. Mel'nikov, K.D. Shetsova-Shilovskaya und T.L.
Italinskaya, Zh. Obshch. Khim. 32, 847 (1962)
- (125) N.A. Tolmacheva, B.A. Khaskin und N.N. Mel'nikov,
Zh. Obshch. Khim. 48, 1078 (1978)
- (126) J. Mathow, Dissertation, Universität Düsseldorf 1984
- (127) N.N. Mel'nikov, B.A. Khaskin und N.A. Torgasheva, Zh.
Obshch. Khim. 45, 1005 (1975)

- (128) B. Dischler, Angew. Chem. 78, 653 (1966), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 623 (1966)
- (129) E. Becker, High Resolution NMR, Second Edition, Academic Press, New York-Toronto-Sydney-San Francisco 1980
- (130) D.N. Harpp und R.A. Smith, J. Am. Chem. Soc. 104, 6045 (1982)
- (131) L.E. Overman, D. Matzinger, E.M. O'Conner und J.D. Overman, J. Am. Chem. Soc. 96, 6081 (1974)
- (132) L.E. Overman und S.T. Petty, J. Org. Chem. 40, 2779 (1975)
- (133) L.E. Overman und E.M. O'Conner, J. Am. Chem. Soc. 98, 771 (1976)
- (134) B.A. Khaskin, N.N. Mel'nikov und N.A. Torgasheva, Zh. Obshch. Khim. 43, 1916 (1973)
- (135) N.N. Mel'nikov, N.A. Torgasheva und B.A. Khaskin, Zh. Obshch. Khim. 46, 43 (1976)
- (136) H. Günther, Angew. Chem. 84, 907 (1972)
- (137) M. Hesse, H. Meier B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979
- (138) B.A. Khaskin, N.A. Torgasheva und V.V. Negrebetskii, Zh. Obshch. Khim. 53, 1775 (1983)
- (139) B.A. Khaskin, N.A. Torgasheva und N.N. Mel'nikov, Zh. Obshch. Khim. 44, 95 (1974)
- (140) N.A. Torgasheva, B.A. Khaskin, N.N. Mel'nikov und G.A. Kosminskaya, Zh. Obshch. Khim. 46, 1467 (1976)
- (141) A. Mamsch, Dissertation, Universität Düsseldorf 1981

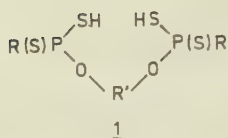
- (142) R.A. Chittenden und L.C. Thomas, Spectrochim. Acta 20, 1679 (1964)
- (143) D.M. Adams und J.B. Cornell, J. Chem. Soc. A 1968, 1299
- (144) F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1982
- (145) F. Vögtle und E. Weber, Angew. Chem. 91, 813 (1979)
- (146) R. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 1118 (1973)
- (147) R. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 1114 (1973)
- (148) R. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 1123 (1973)
- (149) R. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 1127 (1973)
- (150) R. Iwamoto und H. Wakano, J. Am. Chem. Soc. 98, 3764 (1976)
- (151) M. Chastrette und F. Chastrette, Chem. Commun. 1973, 535
- (152) E. Müller in Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. III, 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955
- (153) A. Earnshaw, Introduction to Magnetochemistry, Academic Press, London-New York 1968
- (154) J. Lewis, R.G. Wilkins, Modern Coordination Chemistry, Interscience Publishers, Inc. New York 1960
- (155) G.O. Müller, Lehrbuch der Angewandten Chemie, Hirzel Verlag, Leipzig 1971
- (156) E. Schulek und A. Dozsa, Z. Anal. Chem. 86, 81 (1931)
- (157) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt 1979
- (158) T.R. Crompton, Chemical Analysis of Organometallic Compounds, Vol. 4, Academic Press, London 1975

- (159) F. Ehrenberger und S. Gorbach, Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- (160) E.W. Hoffmann, Dissertation, Universität Düsseldorf 1981
- (161) R. Cölln und G. Schrader, DBP 1099 535 (1961)
C.A. 56, 2473 (1962)
- (162) W.J. Moore, D.O. Hummel, Physikalische Chemie, Verlag Walter de Gruyter, Berlin-New York 1983
- (163) J.T. Hackman und J. Wood, Ger. 1,229,776 (1966)
C.A. 66, 94804 c (1967)
- (164) H. Meier, H. Gugel und H. Kolshorn, Zeitschrift für Naturforsch. (b), 31, 1270 (1976)
- (165) W.H. Carothers und J.W. Hill, Am. Soc. 55, 5023 (1933)
- (166) K. Ziegler und H. Holl, A. 528, 143 (1937)
- (167) N. Kharasch und A.S. Arora, Phosphorus Sulfur 2, 1 (1976)
- (168) M.G. King und G.P. McQuillan, J. Chem. Soc. (A) 1967, 898
- (169) E.I. Sinyavskaya, Z.A. Sheka und K.B. Yatsimirskii, Zh. Neorg. Khim. 14, 940 (1969)
- (170) M. Karplus, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963)
- (171) D.A. Wheatland, C.H. Clapp und R.W. Waldron, Inorg. Chem. 11, 2340 (1972)
- (172) M. Arshad, A. Beg und S.H. Khawaja, Spectrochim. Acta 24 A, 1031 (1968)

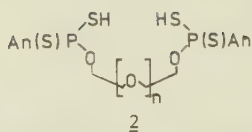
- (173) W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten, Chem. Ber. 96, 1733 (1963)
- (174) W. Kuchen und H.F. Mahler, Phosphorus Sulfur 8, 139 (1980)
- (175) H. Keck, W. Kuchen, J. Mathow, B. Meyer, D. Mootz und H. Wunderlich, Angew. Chem. 93, 1019 (1981)
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 20, 975 (1981)
- (176) W. Kuchen, J. Metten und H. Buchwald, Chem. Ber. 95, 1703 (1962)
- (177) C. Price, Die räumliche Struktur organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1973
- (178) J.B. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. 86, 4854 (1964)
- (179) K.B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 87, 1070 (1965)
- (180) F.A.L. Anet und J. Krane, Tetrahedron Lett. 1973, 5029
- (181) C.J. Pedersen und H.K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 16 (1972)
- (182) R.G. Pearson, Surv. Progr. Chem. 5, 1 (1969)
B. Saville, Angew. Chem. 71, 966 (1967)
- (183) A.A. Blumberg, S.S. Pollack und C.A.J. Hoeve, J. Pol. S, Part A, 2, 2499 (1964)
- (184) A.A. Blumberg und J. Wyatt, Pol. Lett. 4, 653 (1966)
- (185) R. Iwamoto, Y. Saito, H. Ishihara und H. Tadokoro, J. P. Sci., Part A- 2, 6, 1509 (1968)
- (186) D.G. Pearson, M.R. Truter und J.N. Wingfield, Inorg. Chim. Acta 51, 93 (1981)

- (187) S.L. Lawton und G.T. Kokotailo, Inorg. Chem. 8, 2410 (1969)
- (188) R.G. Cavell, E.D. Day, W.Byers und P.M. Watkins, Inorg. Chem. 11, 1759 (1972)
- (189) A. Kruse, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1985
- (190) D. Drosdziok, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1985
- (191) M. Kainosho, A. Nakamura und M. Tsuboi, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 1713 (1969)
- (192) A.C. Guimaraes und J.B. Robert, Tetrahedron Lett. 1976, 473
- (193) V. Kastalsky und J.F. McConnell, Acta Crystallogr., Sect. B, 25, 909 (1969)
P. Porta, A. Sgamellotti und N. Vinciguerra, Inorg. Chem. 7, 2625 (1968)
- (194) R. Eisenberg, Progr. Inorg. Chem. 12, 295 (1970)

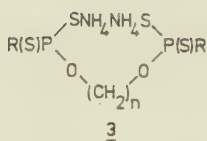
VI. Formelregister



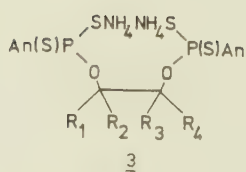
	R'
<u>1</u>	$-(\text{CH}_2)_n-$ $-(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{CH}_2-$ $-(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ $-(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$



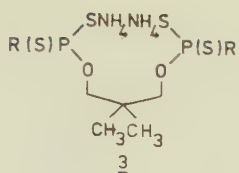
<u>2</u>	a	b
n	1	2



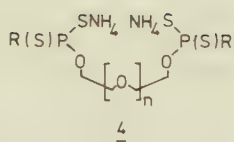
<u>3</u>	R	n
a (56)	An	2
b	An	3
c (56)	An	4
d	Ph	2
e	Ph	3
f	Ph	4
g	Me	2
h	Me	3



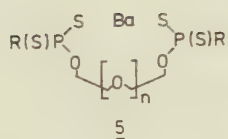
<u>3</u>	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
i	CH ₃	H	H	H
k	CH ₃	H	CH ₃	H
l	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃



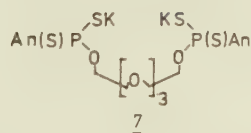
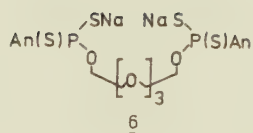
<u>3</u>	m ⁽⁵⁶⁾	n
R	An	Ph

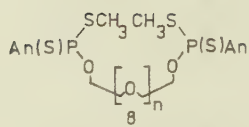


<u>4</u>	R	n
a	An	1
b	An	2
c	An	3
d	An	5
e	Ph	1
f	Ph	2
g	Me	1
h	Me	2

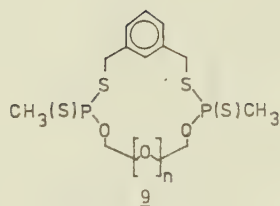


<u>5</u>	R	n
a	An	1
b	An	2
c	An	3
d	An	4
e	Me	2



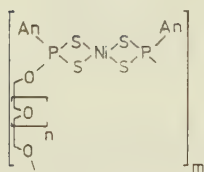


<u>8</u>	a	b	c	d
n	0	1	2	3

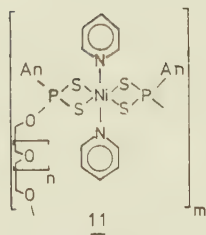


<u>9</u>	a	b
n	1	2

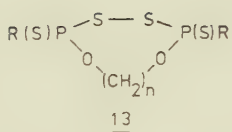
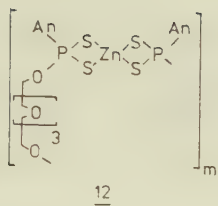
9b' / 9b'' höher bzw. tiefer
schmelzende Form (vgl. S. 20)



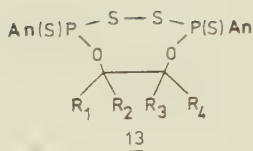
<u>10</u>	a ⁽⁵⁶⁾	b	c	d
n	0	1	2	3



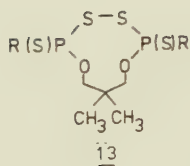
<u>11</u>	a	b
n	1	2



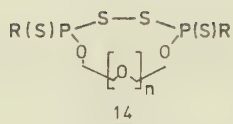
<u>13</u>	R	n
a	An	2
b	An	3
c	An	4
d	Ph	2
e	Ph	3
f	Ph	4
g	Me	2
h	Me	3



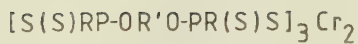
<u>13</u>	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
i	CH ₃	H	H	H
k	CH ₃	H	CH ₃	H
l	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃



<u>13</u>	m	n
R	An	Ph

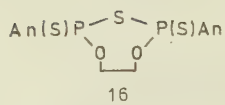


<u>14</u>	a	b	c	d
R	An	Ph	Me	An
n	1	1	1	3



15

<u>15</u>	R	R'
a	An	-(CH ₂) ₃ -
b	Ph	-(CH ₂) ₂ -



Den Herren Prof. Dr. G. Hägele und Dr. W. Peters danke ich für die Diskussion von Kernresonanzspektren.

Mein Dank gilt ferner Herrn M. Engelhardt für die Simulation eines ^1H -NMR-Spektrums sowie Herrn W. Kückelhaus für die Berechnung von Diederwinkeln nach der Karplus-Funktion.

Lebenslauf

15/07/46 geboren in Oldenburg
Vater: Rolf Tobolla, techn. Angest.(1959
tödlich verunglückt), Mutter: Ellen,
Hausfrau

1953 - 1958 Volksschulbesuch

03/58 - 03/64 Besuch der Mittelschule in Oldenburg,
Abschluß: Mittlere Reife

04/64 - 04/66 Ausbildung zum Chemotechniker an der
Chemieschule in Bückeburg

06/66 - 03/67 Anstellung bei der "Meßstelle für Radio-
aktivität" in Bremen als Chemotechniker

04/67 - 12/68 Grundwehrdienst einschließlich Reserve-
übung

03/69 - 07/71 Studium an der Chemieschule "Fresenius"
in Wiesbaden, Abschluß: Chem.-Ing.(grad.).
Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

09/71 - 09/73 angestellt bei der "Erdölchemie GmbH" in
Köln-Worringen als Betriebsingenieur

10/73 - 12/79 Chemiestudium an der Universität Düssel-
dorf
Diplom-Chemiker Vorprüfung: 07/76
Diplom-Chemiker Hauptprüfung: 04/79
nach Anfertigung der Diplomarbeit Aus-
händigung des Diploms: 12/79

01/80 - 03/80 Anstellung als wiss. Hilfskraft im "Insti-
tut für Anorganische Chemie und Struktur-
chemie I" der Universität Düsseldorf

04/80 - 03/85 wiss. Angestellter im selben Institut und
Anfertigung dieser Dissertation

Familienstand: verheiratet, drei Kinder im Alter von
7/4/4 Jahren

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606